Ostwald-Luther

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

Unter Mitwirkung von

W. Bothe-Berlin / W. Gerlach-München / R. Gross-Greifswald / H. v. Halban-Zürich / R. Luther-Dresden / F. Paneth-Königsberg / F. Weigert-Leipzig

Herausgegeben von

C. Drucker

Mit 630 Figuren im Text und 3 Tafeln

Fünfte, neubearbeitete Auflage

1931
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

Vorwort zur ersten Auflage

Zunächst zur Erleichterung meiner eigenen Unterrichtsarbeit, sodann aber in der Absicht, die Ausführung physiko-chemischer Untersuchungen von seiten anderer Chemiker und Physiker zu fördern, habe ich in dem vorliegenden Buche eine Zusammenstellung dessen zu geben versucht, was zur Durchführung sachgemäßer Versuche und genauer Messungen auf diesem Gebiete von Belang ist. Konnte ich mich hierbei zum Teil auf vorhandene Literatur, insbesondere das klassische Werk von F. KOHLRAUSCH soweit stützen, daß mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Verfassers ein ganzer Abschnitt (S. 48—51), sowie einige Tabellen herübergenommen wurden, so ist doch Zweck und Inhalt eines Buches, wie ich es zunächst in meinem Laboratorium brauchte, hinlänglich verschieden von dem der vorhandenen Werke, um meiner Arbeit einen Platz neben diesen zu gewähren. Ich habe nicht den Anfänger im Auge gehabt, welcher im Begriffe steht, sich einerseits erst die erforderliche Handgeschicklichkeit zur Ausführung von Versuchen, andererseits eine genauere Anschauung von dem Verlauf der wichtigsten Erscheinungen zu erwerben, sondern vielmehr den Chemiker und Physiker, welcher den gebräuchlichen Kursus seines Faches bereits ganz oder größtenteils erledigt hat, und das Bedürfnis empfindet, sich mit den Hilfsmitteln des gegenwärtig zu so großer Bedeutung gelangten Grenzgebietes vertraut zu machen. Nicht weniger hoffe ich dem Techniker von Nutzen zu sein, welcher in der Zeit seiner Ausbildung nicht Gelegenheit zur Erlernung der neueren Methoden gehabt zu haben pflegt, während ihre praktische Wichtigkeit in den verschiedensten Gebieten außer Frage steht.

Aus diesem Zweck ergab sich die Notwendigkeit, zunächst die so überaus wichtige Angelegenheit der Beurteilung der möglichen Fehler oder der erforderlichen Genauigkeit der Messungen und Rechnungen überall in den Vordergrund zu rücken, zumal es bei dem durchschnittlichen Chemiker auch noch heute in diesem Punkte oft etwas bedenklich aussieht. Ferner aber ist es der physikalischen Chemie noch eigentümlich, daß ihre Methoden und Hilfsmittel sich überaus schnell erweitern und verändern; der Experimentator auf diesem Gebiete muß daher über einen großen Vorrat an Hilfsmitteln, Handgriffen und praktischen Vorteilen verfügen können, um den stets wechselnden Aufgaben gegenüber gerüstet zu sein. Ich habe daher der

Erwähnung und Schilderung derartiger praktischer Dinge einen breiten Raum gewährt. Es geschah dies zunächst, um gegen die heute so verbreitete Hilflosigkeit anzukämpfen, daß um jede Kleinigkeit der Mechaniker in Anspruch genommen werden muß, weil man sich nicht getraut, ein Loch zu bohren oder einen Draht anzulöten. Dazu muß ich freilich gestehen, daß mich aus meinen Kinderjahren eine ausgesprochene Freude am „Basteln", an mannigfacher Handarbeit durch das Leben begleitet hat; einen großen Teil meiner Untersuchungen habe ich mit selbstgefertigten Apparaten durchgeführt, und die Vorteile, welche ich davon gehabt habe, sind so erheblich, daß ich dringend wünsche, sie auch meinen Mitarbeitern und Fachgenossen zuzuwenden.

Ein Buch, wie das vorliegende, kann auf Vollständigkeit natürlich keinen Anspruch machen. Es wird unzweifelhaft viele Handgriffe und Hilfsmittel geben, welche ich nicht gekannt und erwähnt habe, und für manche der besprochenen Größen mögen einfachere oder genauere Meßmethoden vorhanden sein. Ich erbitte mir in dieser Beziehung dringend die Hilfe der Fachgenossen, in deren Hände das Buch gelangt, und werde für jeden Wink zu seiner künftigen Verbesserung dankbar sein.

Die Tabelle habe ich auf das Notwendigste beschränkt, da in nächster Zeit eine neue Auflage des überaus sorgfältigen Tabellenwerkes von LANDOLT und BÖRNSTEIN erscheinen soll, in welcher alles Erforderliche zu finden sein wird. Durch den jedem Exemplar beigelegten zweiten Abdruck der Tabellen auf einzelnen Blättern hoffe ich die Brauchbarkeit des Buches erhöht zu haben, da man dadurch bei laufender Arbeit nicht immer den ganzen Band in aufgeschlagenem Zustande vor sich zu haben braucht.

Herrn Dr. M. LE BLANC und Dr. J. WAGNER bin ich für ihre Unterstützung beim Lesen der Korrekturen zu Dank verpflichtet.

Leipzig, 10. Juli 1893.

W. OSTWALD.

Vorwort zur zweiten Auflage

Nachdem die erste Auflage des vorliegenden Buches vergriffen war, hat es längere Zeit im Buchhandel gefehlt, da der Verfasser durch andere Arbeiten an der Herstellung einer zweiten Ausgabe verhindert war. Auch hätte dieser Zustand noch längere Zeit fortbestehen müssen, wenn nicht in Herrn Dr. LUTHER sich ein in jeder Beziehung geeigneter Bearbeiter gefunden hätte. Durch seine andauernde Tätigkeit, zuerst als Assistent, sodann als Subdirektor am Leipziger Physikalisch-Chemischen Institut ist er nicht nur mit den Methoden des Gebietes und ihrer Entwicklung bis in die jüngste Zeit nach allen Richtungen vertraut geworden, sondern er hat auch durch den täglichen und unmittelbaren Verkehr mit den Praktikanten die ausgiebigste Gelegenheit zur Erprobung derjenigen Verfahren gehabt, welche auch in weniger geübten Händen die Erreichung sicherer Ergebnisse verbürgen. So ist denn die vorliegende Ausgabe in vieler Hinsicht ein neues Buch geworden, und es ist zu hoffen, daß der Umstand seiner Entstehung aus der fünfzehnjährigen Praxis eines großen Instituts ihm in höherem Maße den Charakter eines erprobten Ratgebers verleihen wird, als dies in der ersten Auflage erreicht war.

Die gemeinschaftliche Arbeit ist im vorliegenden Falle derart ausgeführt worden, daß die beiden Verfasser zunächst an der Hand der älteren Ausgabe die vorzunehmenden Änderungen und Erweiterungen festgestellt haben, und daß der hierauf von Dr. LUTHER hergestellte Text nochmals einer gemeinsamen Beratung unterzogen wurde. Die Hauptarbeit ist hiernach dem zweiten Verfasser zugefallen, von dem auch die Mehrzahl der Vorschläge zur Erweiterung des Inhaltes ausging. Ihm kommt demgemäß auch der Bericht über die entsprechenden Einzelheiten zu.

W. OSTWALD.

Bezüglich des Zweckes und des Rahmens dieser zweiten Auflage gilt dasselbe, was im Vorwort zur ersten Auflage gesagt ist. Nur mußte der Rahmen etwas weiter gewählt werden. Wesentlich geändert, zum Teil neu eingefügt wurden dementsprechend die Kapitel über Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer, über elektromotorische Messungen, über Bestimmung der Überführungszahl, über Anwendung der physiko-chemischen

von K. FAJANS und J. WÜST herausgegebenen Buche ausführlich behandelt sind und ferner die wohlbekannte Praktikumsanleitung von W. A. ROTH, die von A. THIEL sowie die neuerdings von A. BERNOULLI herausgegebene zur Verfügung stehen, so darf wohl der Verzicht auf die Beibehaltung dieses Teiles als gerechtfertigt gelten.

Das 1. Kapitel hat Herr LUTHER noch gründlicher durchgearbeitet als bisher und viele neue Einzelheiten eingefügt. Kapitel 3 hat einen Zusatzabschnitt über Mikrowaagen erhalten. Erheblich umfangreicher erscheint das 6. Kapitel, teils durch Übernahme vorhandener Teile von anderen Stellen des Buches, teils durch Einfügung neuer Abschnitte (z. B. Herstellung von Metalldrähten, Elektroplattierung, Metallzerstäubung). In Kapitel 7 wurden einige früher nicht erwähnte Manometer besprochen, in Kapitel 10 Gasreibung und Wärmeleitfähigkeit neu aufgenommen und einige Teile ausführlicher dargestellt. Wesentliche Änderungen finden sich auch im 13. Kapitel (Kalorimetrie), da es nötig erschien, auf Theorie des Wärmeaustausches, adiabatische Kalorimeter und Differentialverfahren etwas mehr Raum als bisher zu verwenden. Jedoch ist von vollständiger Beschreibung der vielen in der Literatur angegebenen Anordnungen abgesehen worden, die sehr viel Platz beansprucht hätte und auch durch die ausführliche Darstellung des gesamten Materials, welche Herr A. EUCKEN kürzlich im 8. Bande des Handbuches der Experimentalphysik gegeben hat, entbehrlich gemacht wurde.

Kapitel 14 enthält einige neue Abschnitte (z. B. THOMSON-Brücke, Zeitmessung und Zeitschaltung); im 15. Kapitel sind neu Diffusions- und Glasmembranelektrode, Einzelheiten über Normalelemente, Strömungskontakt, elektrometrische Titration u. a.). Kapitel 16 (Elektrische Leitfähigkeit) berücksichtigt moderne Präzisionsverfahren und die Titration mittels Leitfähigkeit. In allen drei Kapiteln mußten gelegentlich Elektronenröhrenschaltungen besprochen werden, obwohl diese in dem neugebildeten 17. Kapitel von Herrn GERLACH zusammenfassend behandelt worden sind. Ich hoffe hier das zulässige Maß eingehalten und Wiederholungen nur insoweit gebracht zu haben, als dies mit der allgemeinen Anlage des Buches verträglich ist. Kapitel 17 enthält als wesentlichste Erweiterung eine Darstellung der magnetischen Meßmethoden, soweit sie zur Zeit für physiko-chemische Aufgaben in Betracht kommen. In Kapitel 18 (Überführungszahl) war wenig zu ändern, mehr dagegen im folgenden (Elektrische Temperaturmessung). Dieses mit dem 4. Kapitel zu vereinigen, wie in einigen Besprechungen empfohlen wurde, habe ich mich nicht entschließen können. Die chemische Dynamik hat Herr v. HALBAN umgearbeitet; auch in den folgenden Kapiteln (Röntgenstrahlen, GROSS; Radioaktivität, BOTHE und PANETH; und Optische Methoden, WEIGERT) wird man manches Neue finden.

Alle Zahlenangaben wurden revidiert und, wenn nötig, neu berechnet. Die Zahl der Figuren hat sich um etwa 70 vermehrt, leider ist auch der Gesamtumfang merklich gewachsen; dies konnte durch die erwähnte Weglassung entbehrlich erscheinender Teile nur eingeschränkt, aber nicht verhindert werden.

Allen, die an der Fertigstellung dieser neuen Ausgabe mitgewirkt haben, darf ich wohl an dieser Stelle herzlich danken. Außer den im Titel genannten Herren gehören dazu Herr Prof. W. A. Roth, der die gesamte erste Korrektur durchgesehen und viele Verbesserungen veranlaßt hat, Herr Dr. K. König, der die Bearbeitung des Registers übernahm, die Herren E. Proskauer und Dr. H. Sachse, welche mir sachlich und technisch behilflich waren, und die Akademische Verlagsgesellschaft, welche sich wie bisher für die äußere Erscheinung des Buches und die gewissenhafte Durchführung der über ein halbes Jahr dauernden Drucklegung viel Mühe gegeben hat.

Leipzig, Mai 1930.

C. Drucker.

Inhaltsverzeichnis

Erstes Kapitel

Das Rechnen

Allgemeines. Alle messenden Beobachtungen sind mit entsprechenden Rechnungen nach zwei Richtungen verbunden, indem solche der anzustellenden Beobachtung einerseits vorausgehen, andererseits der angestellten Beobachtung nachfolgen. Der Zweck beider ist ganz verschieden: die vorauszuschickende Rechnung soll Anhaltspunkte für die Einrichtung und Verknüpfung der Messungen liefern und den Plan der Untersuchung so feststellen, daß die angestrebte oder die größtmögliche Genauigkeit des Ergebnisses mit einem Mindestmaß an Zeit und Arbeit erreicht wird; die nachfolgenden Rechnungen entstehen daraus, daß die Ablesung am Meßinstrument im allgemeinen das gewünschte zahlenmäßige Ergebnis nicht unmittelbar liefert, sondern nur eine Funktion desselben. Erst durch Einführen des beobachteten Wertes in eine Gleichung, welche außerdem noch einige weitere Zahlenfaktoren zu enthalten pflegt, gelangt man zu dem gesuchten Werte; in vielen Fällen sind sogar mehrere derartige Stufen zurückzulegen. Die Rechnungen nach der Beobachtung oder die Reduktion ist also wesentlich ein numerisches Auflösen von Gleichungen, das aber dadurch gekennzeichnet ist, daß fast immer die Zahl der Gleichungen größer ist als die Zahl der Unbekannten. Es sind also besondere mathematische Überlegungen erforderlich, um den wahrscheinlichsten Wert des Ergebnisses zu finden. In zweiter Linie muß die technisch zweckmäßigste Durchführung der Rechnungen überlegt werden.

Die einleitenden und nachfolgenden Rechnungen greifen vielfach ineinander, denn die nachfolgende Berechnung von Versuchen oder in der Literatur angegebenen Zahlen dient als Material für die einleitenden Rechnungen der weiteren Versuche. Eine gesonderte Besprechung erscheint daher nicht tunlich. Wohl aber ist es zweckmäßig, an der Hand von Beispielen, die sich leicht verallgemeinern lassen, zunächst noch einige allgemeine Begriffe zu besprechen und Regeln anzugeben, deren Sachgemäßheit jedem einleuchten wird, der mit Überlegung quantitativ gearbeitet hat. Die quantitative Formulierung dieser Regeln wird dann später eingehender erläutert werden. Die sachgemäße Anwendung der qualitativen Regeln genügt indes schon häufig, um grobe Selbsttäuschungen und unnützen Zeitaufwand zu vermeiden.

Allgemeines über Schärfe und Richtigkeit, Definition, gegenseitige Anpassung der Genauigkeit, Gewicht, geltende Ziffern usw. 1. Ergeben mehrere Titrationen einer Lösung sehr gut übereinstimmende Zahlen, so braucht der Gehalt der Lösung deshalb noch keineswegs richtig bestimmt zu sein. Ein Fehler im angenommenen Titer der Urlösung würde sämtliche Resultate fälschen. Die Schärfe oder Präzision eines Resultats oder einer Methode stehen in keinerlei Beziehung zu der Richtigkeit. Den Unterschied zwischen Schärfe (Präzision) und Richtigkeit[1]) sollte der Anfänger sich möglichst gut einprägen. Auf unserem Gebiet handelt es sich noch häufig um das Eindringen in neue Probleme. Eine noch so weitgetriebene Präzision hat gerade hier einen viel geringeren Wert als der Nachweis, daß das Resultat, wenn auch nur angenähert, richtig ist, d. h. daß es keine „systematischen" Fehler enthält.

2. Es wird wohl kaum jemand einfallen, metallisches Natrium in einem offenen Gefäß auf 0,1 mg genau abwägen zu wollen. Ebenso würde es eine unnütze Zeitverschwendung bedeuten, wollte man eine Eigenschaft des Wassers — etwa seine elektrische Leitfähigkeit — an einem beliebigen zufälligen Präparat unbekannter Herkunft mit einem großen Aufwand an experimentellen Hilfsmitteln und Sorgfalt genau zu ermitteln suchen. In beiden Fällen ist das zu messende Objekt viel zu unbestimmt oder zu wenig „definiert" im Vergleich zu der angestrebten Genauigkeit und der aufgewendeten Mühe.

Auf unserem Gebiet haben wir es stets mit mehr oder minder veränderlichen Objekten zu tun. Die Frage nach der „Definition" des zu messenden Objektes ist daher von allergrößter Wichtigkeit, da das, was wir mit ein und demselben Namen bezeichnen, keineswegs im strengen Sinne des Wortes ein und dasselbe Ding ist.

3. Umgekehrt wird es wieder eine Zeitverschwendung bedeuten, wenn man die Titerstellung einer Lösung mittels sehr genau eingestellter Urlösungen und mit großer Sorgfalt vornimmt, sich hierbei aber ungeeichter Pipetten und Büretten bedient.

4. Hier, wie in allen ähnlichen Fällen, wird man also, um unnütze Arbeitsvergeudung zu vermeiden und allgemeingültige Resultate zu erhalten, bestrebt sein müssen, die Definition des Objektes, die Empfindlichkeit der Methode und die angestrebte Genauigkeit in ein richtiges Verhältnis zu bringen.

5. Entsprechend dieser Forderung ist es durchaus zulässig, die Empfindlichkeit der Methode und die Definition des Objektes herabzusetzen,

[1]) Der Ausdruck Genauigkeit wird in beiderlei Sinn gebraucht.

wenn die gewünschte „Genauigkeit“ klein ist. Handelt es sich z. B. um die nur auf 1% angestrebte angenäherte Inhaltsbestimmung einer Flasche, so können ruhig gewöhnliches Leitungswasser und eine Tarierwaage benutzt werden.

Manchmal, speziell bei der Messung zeitlich veränderlicher Objekte, wird sogar durch Herabsetzen der Empfindlichkeit der Methode eine Erhöhung der Definition erreicht. So wird man sich bei der Titration rasch veränderlicher Lösungen mit Vorteil rasch ablaufender Pipetten bedienen, die zwar keine so genauen Volumabmessungen zulassen, wie langsam ablaufende, wohl aber den Fehler herabdrücken, der durch die Veränderung während des Pipettierens entsteht.

6. Wie Definition des Objektes und Schärfe der Methode in richtigem Verhältnis stehen sollen, so sollen es auch die einzelnen Messungen, die in ihrer Gesamtheit das gesuchte Resultat ergeben.

So ist es als eine Zeitverschwendung anzusehen, wenn der Anfänger, um eine Salzlösung von bekanntem Gehalt herzustellen, auf derselben feinen Waage neben der erforderlichen Salzmenge von beispielsweise 1 g auch die Wassermenge von 100 g abwägt und sich dabei befleißigt, dieselbe Genauigkeit von etwa 0,2 mg einzuhalten. Denn die Definition einer solchen Wassermenge, welche in offenen Gefäßen gehandhabt, umgegossen usw. werden muß, ist wegen der dabei auftretenden Verdunstung um mehrere Milligramm unsicher.

Ferner aber bedingt ein Fehler von 0,2 mg im Gewicht des Salzes einen ebenso großen Fehler im Gehalt, wie eine hundertmal so große Abweichung im Gewicht des Wassers, also 20 mg. Folglich ist es beim Abwägen des Wassers überhaupt unnütz, eine größere Genauigkeit als etwa 5 oder 10 mg anzustreben.

7. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn mehrere Messungen derselben Größe zu einem wahrscheinlichen Mittelwert vereinigt werden sollen. Es sei z. B. der Schmelzpunkt eines Stoffes an einem sorgfältig gereinigten Präparat mittels geeichter Thermometer mit großer Sorgfalt im Mittel mehrerer Versuche zu 80,0° bestimmt worden. Das andere Mal sei der Schmelzpunkt nominell desselben Stoffes gelegentlich an einem käuflichen Präparat mit einem ungeeichten Thermometer = 76° gefunden worden. Es leuchtet ein, daß man als wahrscheinlichsten Mittelwert nicht etwa das arithmetische Mittel 78° nehmen darf, sondern einen Wert, der viel näher an 80° liegt. Man legt mit anderen Worten der ersten sorgfältig gemessenen Zahl eine weit größere Bedeutung, ein größeres „Gewicht“ bei.

8. Bei der Einstellung einer Natronlauge mit $\frac{1}{1}\,n$ HCl sei gefunden worden, daß

$$10{,}00\ \mathrm{cm}^3\ \tfrac{1}{1}\,n\ \mathrm{HCl} \mathrel{\hat{=}} 12{,}11\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{NaOH}$$ [1]).

Der Titer der Natronlauge ist dann nicht zu schreiben: 0,8257638 n, sondern höchstens 0,8258 n. Denn bei der Ablesung der Bürette sind bereits die Hundertstel $\mathrm{cm}^3 = 1^0/_{00}$ unsicher. Der Titer kann also ebenfalls nur auf etwa $1^0/_{00}$ sicher sein, und das Ausrechnen und Niederschreiben der weiteren Zahlen bedeutet eine unnütze Zeit- und Papierverschwendung und täuscht eine große Sorgfalt vor. Der Anfänger sündigt sehr häufig gegen diese Regel.

Mittelwert. Im allgemeinen wird man jedes zu beobachtende Ding mehrmals messen, teils um sich gegen zufällige grobe Irrtümer beim Ablesen und Aufzeichnen zu schützen, teils um die Schärfe der Meßmethode und die „Definition" der zu messenden Größe kennenzulernen.

Wird nämlich „ein und dieselbe Größe" oder richtiger eine Größe, „die wir mit ein und demselben Namen bezeichnen", wiederholt unter möglichst ähnlichen Bedingungen gemessen, so werden die einzelnen Meßergebnisse trotzdem im allgemeinen nicht streng identisch sein.

Man sagt dementsprechend, die „Einzelmessungen" zeigten „Streuung" oder „Schwankungen" oder „Unsicherheiten" oder „Unschärfe" oder „Fehler".

Letzterer Ausdruck kann zu dem gedanklichen Mißverständnis führen, als gäbe es ein wahres, absolut richtiges Ergebnis[2]). Da aber die Bezeichnung „Fehler" sich weitgehend eingebürgert hat, wird sie auch im folgenden benutzt. (Es empfiehlt sich, den Ausdruck „Fehler" in Gedanken durch einen der übrigen Ausdrücke zu ersetzen.)

Beispiel: Die zu messende Größe sei benannt: „Das Gewicht von 10 cm³ destillierten Wassers bei 20° Celsius."

Wir nehmen eine von uns als richtig angenommene 10 cm³ Pipette, pipettieren mit ihr 10 cm³ aus einem Vorrat von destilliertem Wasser, der auf 20° gehalten wird, in ein gewogenes Stöpselglas und wägen wieder. Auch Waage und Gewichtsatz werden von uns als richtig angenommen.

Bei zehnmaliger Wiederholung des Versuches seien die Gewichte der einzelnen Pipettierungen in Gramm: 9,9656; 9,9628; 9,9832; 9,9684; 9,9782; 9,9758; 9,9699; 9,9738; 9,9570; 9,9774.

[1]) Das Zeichen $\hat{=}$ bedeutet „entspricht" oder „ist äquivalent".

[2]) Als Einführung in jede Fehlerrechnung sei dringend empfohlen die trotz der Gründlichkeit leichtfaßliche Monographie von R. v. MISES: Wahrscheinlichkeit, Statistik und Wahrheit (Wien 1928, J. SPRINGER, Preis 9,60 M.).

Im obigen Beispiel können etwa folgende Einflüsse mitbestimmend für die Verschiedenheit der einzelnen niedergeschriebenen Zahlen sein: verschiedene Menge des in der Pipette zurückbleibenden Wassers, ungleichförmige Temperatur des Wassers oder der Waagebalken, Fehler in den Schneiden der Waage (objektive Einflüsse); verschiedene Stellung des Auges zur Pipettenmarke und Waagezunge, endliche Dicke der Pipettenmarke, der Skala und der Zeigers der Waage verbunden mit der endlichen Sehschärfe des menschlichen Auges, verschiedene Beurteilung der geschätzten Intervalle, Geschicklichkeit beim Einstellen des Meniskus auf die Marke, Schreib- oder Zählfehler (subjektive Einflüsse).

Da die Gesamtheit der verschiedenartigen Einflüsse im allgemeinen[1]) das Resultat ebenso häufig in dem einen wie in dem anderen Sinne beeinflussen kann, so wird man keiner Messung einen Vorzug vor der anderen beilegen: man wird jeder Einzelmessung das gleiche „Gewicht" erteilen. Der Mittelwert, d. h. das arithmetische Mittel der Einzelzahlen, wird vorläufig der zweckmäßigste Ausdruck für das Ergebnis der ganzen Versuchsreihe sein. Es ist dann die algebraische Summe der Abweichungen der Einzelzahlen vom Mittelwert gleich 0, und die Summe der Quadrate der Abweichungen ein Minimum[2]).

Berechnung des Mittelwertes. Aus n wiederholten Messungen $a_1, a_2, a_3 \ldots$ derselben Größe ergibt sich als wahrscheinlichster Mittelwert A das arithmetische Mittel

Beim Ausrechnen ist es häufig unzweckmäßig, die ganzen a-Werte zu addieren; man addiert vielmehr nur die Abweichungen der a-Werte von

[1]) Über Ausnahmen s. w. u.

[2]) Näheres über Ausgleichsrechnung (Fehlerrechnung, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Statistik) siehe V. Happach, Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate (2 RM.); F. R. Helmert, Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate (3. Aufl., 18 RM.); vor allem auch die ersten 7 Abschnitte im bekannten unentbehrlichen Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch (16. Aufl., 26 RM.); J. L. Coolidge, Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung, dtsch. v. F. M. Urban (10 RM.). (Diese vier Bücher bei Teubner, Leipzig.) Ferner G. Polya, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Methode der kleinsten Quadrate, Kollektivmaßlehre (Lieferung 165 vom Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden v. E. Abderhalden, Berlin-Wien bei Urban & Schwarzenberg bzw. Rothacker, 6,60 RM.); F. Hack, Wahrscheinlichkeitsrechnung (Göschen Nr. 508). Endlich die entsprechenden Abschnitte in P. Lorenz, Höhere Mathematik für Volkswirte und Naturwissenschaftler (Akadem. Verl.-Gesellsch. 1929, 11,60 RM.); L. Michaelis, Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker (3. Aufl., Springer, 18 RM.), sowie die auf S. 4 erwähnten Buch von R. v. Mises angeführte Literatur.

einer nahe belegenen runden Zahl, nimmt von diesen das Mittel und fügt es jener runden Zahl hinzu. Man zerlegt mit anderen Worten jeden a-Wert in einen konstanten Wert A_0 plus einem kleinen Zusatz $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha_n$, so daß $a_1 = A_0 + \alpha_1$, $a_2 = A_0 + \alpha_2$ ist usw., woraus sich unmittelbar A $+ \ldots \alpha_n$ [illegible] n Häufig wird man, um Nullen zu vermeiden, α in einer kleineren Einheit ausdrücken.

In unserem Beispiel würden wir von sämtlichen Zahlen den Wert $A_0 = 9{,}9600$ g abziehen und den Rest etwa in Milligrammen ausdrücken. Es ist dann

$$\frac{5{,}6 + 2{,}8 + 23{,}2 + 8{,}4 + 18{,}2 + 15{,}8 + 9{,}9 + 13{,}8 - 3{,}0 + 17{,}4}{10}\,\text{mg}$$

$$\frac{112{,}1}{10} = 11{,}2\,\text{mg}.$$

$$\text{Mittelwert} = A = A_0 + \frac{\Sigma\alpha}{n} = 9{,}9600\text{ g} + 11{,}2\text{ mg} = 9{,}9712\text{ g}.$$

Dieses Mittelziehen soll an den unmittelbaren Messungsergebnissen vorgenommen werden und nicht an etwa aus ihnen berechneten Funktionen. Wird z. B. der Ablenkungswinkel einer Tangentenbussole wiederholt gemessen, so hat man nicht etwa von jeder Ablesung die Tangente aufzusuchen und diese Werte zu einem Mittel zu vereinigen, sondern man muß dies an den unmittelbaren Ablesungen ausführen und zu dem Mittelwerte des Winkels die Tangente suchen. Dies ist nicht nur das bequemere, sondern auch das theoretisch richtigere Verfahren.

Einzelbeobachtungen mit verschiedenem Gewicht. Gerade in dem uns interessierenden Gebiet der physikalisch-chemischen Messungen kommt es häufig vor, daß der eigentlichen Messung Operationen vorangehen, die eine gewisse Geschicklichkeit voraussetzen (z. B. Gasanalyse, Glasblasearbeit). Man wird deshalb schon vor der eigentlichen Messung mit einer gewissen Schätzung die relative Zuverlässigkeit der einzelnen Meßergebnisse zahlenmäßig angeben können.

Beim Mittelwertnehmen derartiger verschiedenwertiger Beobachtungen müssen die zuverlässigeren Beobachtungen einen größeren Einfluß auf das Mittel haben, als die vermutlich weniger zuverlässigen.

Ebenso kommt es häufig vor, daß die verschiedenen unkontrollierbaren oder unberücksichtigten Einflüsse das Meßresultat vorzugsweise in einem Sinne beeinflussen. Dies gilt z. B. für die Schmelzpunktbestimmung zersetzlicher Stoffe, oder für die Dichtebestimmung von aus Wasser umkristallisierten Salzen. Im ersteren Falle sind zu hohe Schmelzpunkte viel unwahrscheinlicher als zu tiefe, im zweiten Fall zu große Dichten viel un-

wahrscheinlicher als zu geringe. Auch in derartigen Fällen wird man, falls dieser Einfluß bekannt ist[1]), nicht allen Einzelmessungen das gleiche Gewicht erteilen, sondern die höchsten Schmelzpunkte resp. die größten Dichten als die zuverlässigeren ansehen.

Mittelwert von Einzelbeobachtungen mit verschiedenem Gewicht. Die Maßzahl der Zuverlässigkeit — das „Gewicht" — soll angeben, wieviel Einzelversuchen man die betreffende Messung gleichwertig hält. Sind deshalb $p_1, p_2, p_3 \ldots$ usw. die Gewichte der Einzelwerte $a_1, a_2, a_3 \ldots$, so ist das Mittel

$$A = \frac{[illegible]}{p_1}$$

Beispiel. Der Schmelzpunkt $F. P$ eines organischen Stoffes sei wiederholt an verschiedenen Präparaten bestimmt worden.

Die Gewichte, die man den Versuchen schätzungsweise beilegen könnte, sowie die Art der Berechnung geht aus folgendem Schema hervor.

$F. P = a$	Gewicht $= p$	Grund	$a \cdot p$	Aussehen
240,0°	1	$F. P$ hoch	240,0	farblos
235,0°	0	$F. P$ sehr niedrig	0	gelb
236,6°	$^1/_4$	$F. P$ niedrig	59,2	gelblich
240,5°	1	$F. P$ hoch	240,5	farblos
237,8°	$^1/_4$	$F. P$ niedrig	59,4	gelblich
239,8°	1	$F. P$ hoch	239,8	farblos
			= 838,9	

$$\text{Mittelwert} = A = \frac{\Sigma a p}{\Sigma p} = 239{,}7°$$

Wenn außerdem eine — etwa sichtbare — Änderung des Stoffes festzustellen ist (letzte Spalte), wird die Erteilung verschiedener Gewichte erst recht begründet sein.

Statt wie im obigen Beispiel die Gewichte der weniger zuverlässigen Messungen in Bruchteilen der zuverlässigsten Messung ($p = 1$) anzugeben, kann man natürlich auch, um ganze Zahlen zu erhalten, dem Normalversuch den Wert 4 beilegen. Σp und $\Sigma a p$ würden dann viermal so groß werden, dagegen ihr Quotient — der Mittelwert — unverändert bleiben.

Man kann endlich auch das Seite 5 beschriebene Verfahren anwenden und zunächst von allen Einzelwerten einen runden Betrag abziehen.

Bei der zahlenmäßigen Einschätzung der Zuverlässigkeit der Einzelmessungen ist nur scheinbar der Willkür Tür und Tor geöffnet, denn diese Einschätzung beruht auf gewissen eigenen und fremden (der Literatur

[1]) Nötigenfalls überzeuge man sich durch absichtliche Übertreibung der Fehler von der Größe ihres Einflusses.

entnommenen) Beobachtungen. Daher wird dies Verfahren besonders in den Händen eines erfahrenen und gewissenhaften Experimentators bessere Resultate ergeben, als das kritiklose Mittelnehmen aus ganz verschiedenwertigen Zahlen.

Wenn man beim Mittelnehmen nach bester Überzeugung glaubt den Einzelbeobachtungen ein verschiedenes Gewicht beilegen zu sollen, so darf man nicht versäumen, dies unter Angabe der Gründe im Laboratoriumstagebuch, sowie in einer etwaigen Veröffentlichung ausdrücklich anzugeben.

Streichung von Einzelresultaten. Wenn keine anderen Gründe vorliegen, ist es nicht statthaft, beim Mittelnehmen eine oder mehrere Messungen willkürlich unberücksichtigt zu lassen, oder ihnen ein geringeres Gewicht beizulegen, nur weil sie von dem arithmetischen Mittel aller (oder der übrigen) oder von dem erwarteten Wert zu stark abweichen. Wohl aber wird man nach obigem hierzu berechtigt sein, wenn man eine bestimmte Messung aus irgendwelchen anderweitigen Gründen als ganz unzuverlässig ansieht. Um sicher zu gehen, wird man in derartigen Fällen die Zahl der Einzelversuche stark erhöhen.

Keine von diesen Regeln kann als bindend gelten. In der Praxis wird immer der gesunde Menschenverstand über die Zulässigkeit des einen oder anderen Verfahrens entscheiden. Wenn etwa in dem Beispiel Seite 4 eines der angeschriebenen Resultate 9,4720 g wäre, so könnte man mit nahezu vollständiger Gewißheit annehmen, daß es sich um einen Fehler beim Abzählen der Gewichte oder beim Niederschreiben handelt. Die Nichtberücksichtigung dieser Zahl beim Mittelnehmen erscheint dann berechtigt.

Protokollierung der Meßresultate. Jede nach „Gefühl" vorgenommene Streichung oder Änderung eines Meßresultates muß im Laboratoriumstagebuch oder in einer etwaigen Veröffentlichung ausdrücklich vermerkt werden. Die Originalzahl selbst soll weder geändert noch gestrichen werden.

Der Anfänger gewöhne sich überhaupt an den Gedanken, daß nur die unmittelbar am Apparat abgelesenen Zahlen oder sonstigen unmittelbaren Bemerkungen von wirklich dokumentarischem Wert sind. Jede Reinschrift, Korrektur, Streichung, Umrechnung läßt sich nachträglich jederzeit an den Originalzahlen vornehmen, nicht aber umgekehrt. Die Originalzahlen sind daher strenggenommen unersetzlich.

Dementsprechend sollen im Laboratoriumstagebuch die Originalzahlen örtlich streng von den sonstigen Schreibresultaten geschieden sein. Entweder wird man für die Originalzahlen und -bemerkungen die rechte Seite des aufgeschlagenen Laboratoriumstagebuches vorbehalten, und alle weiteren Bemerkungen und Rechnungen auf der linken niederschreiben. Oder man ver-

wendet von vornherein für Originalzahlen und -bemerkungen ein besonderes Heft, in welches nichts anderes hineinkommt.

Einzelresultate mit „Gang“. Wenn das zu messende Objekt zeitliche Veränderungen erleidet, also in dieser Hinsicht mangelhaft definiert ist (was auf unserem Gebiet recht häufig der Fall sein wird), so zeigen aufeinanderfolgende Messungen nicht unregelmäßige Schwankungen um einen Mittelwert, sondern eine einsinnige Zu- oder Abnahme — einen „Gang“.

In derartigen Fällen hat das Mittelnehmen natürlich keinen Sinn. Man wird vielmehr neben dem jeweiligen gemessenen Wert auch die zugehörige Zeit zu vermerken haben und erhält eine Reihe von „Messungspaaren“, über deren Vereinigung weiter unten gesprochen werden wird.

Zufällige „Fehler“. Wenn die Einzelmessungen weder einen Gang zeigen noch verschiedenes Gewicht haben, ist, wie schon erwähnt, das arithmetische Mittel der zweckmäßigste Ausdruck des allgemeinen Ergebnisses aller Einzelmessungen.

Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert werden „zufällige Fehler“, oder kurzweg „Fehler“[1]) der „Einzelmessungen“ oder der „Einzelbeobachtungen“ genannt. Ihre algebraische Summe ist = 0, als Ausdruck dafür, daß positive und negative Abweichungen gleich wahrscheinlich sind und daß große Fehler seltener sind als kleine.

Im Beispiel Seite 4 und 5 betragen die Fehler in Milligramm: — 5,6; — 8,4; + 12,0; — 2,8; + 7,0; +4,6; —1,3; + 2,6; — 14,2; + 6,2.

Durchschnittlicher, mittlerer, wahrscheinlicher Fehler einer Einzelmessung. Die zufälligen Fehler der Einzelmessungen sind ein Ausdruck für das Vorhandensein der Seite 4 erwähnten Einflüsse, die von uns teils bewußt, teils unbewußt unterschätzt oder außer acht gelassen werden. Wenn eine genügende Anzahl von Einzelbeobachtungen vorliegt, am besten nicht unter 10, so gibt der Anblick der Einzelfehler eine Vorstellung von der „Schärfe“ oder „Präzision“ der Messungen oder der „Empfindlichkeit der Meßmethode“. Je kleiner die Fehler sind, je besser die Einzelmessungen untereinander übereinstimmen, um so besser ist die Messung reproduzierbar, um so „schärfer“ ist die Messung, um so empfindlicher die Meßmethode. Unter der Voraussetzung, daß eine genügende Anzahl von Einzelmessungen vorliegt (s. o.), können zahlenmäßige Ausdrücke für diese „Schärfe“ berechnet und bestimmte Schlüsse auf die „Empfindlichkeit der Methode“ gezogen werden.

1. Am einfachsten und für unsere Zwecke häufig hinreichend, berechnet man den „durchschnittlichen“ Fehler (*d. f.*) einer Einzelmessung, in-

Sinn: „Streuung“, „Schwankung“, „Unsicherheit“, „Unschärfe“ vgl. S. 4.

dem man das arithmetische Mittel der Absolutwerte der Einzelfehler ohne Rücksicht auf ihr Vorzeichen[1]) bildet.

Im Beispiel Seite 4 und 9 ist (in Milligramm)

$$(d.f.) = \frac{5{,}6 + 8{,}4 + 12{,}0 + 2{,}8 + 7{,}0 + 4{,}6 + 1{,}3 + 2{,}6 + 14{,}2 + 6{,}2}{10} =$$

$$= \frac{\Sigma|f|}{n} = \frac{64{,}8}{10} = 6{,}48.$$

Dies Verfahren ist nur anwendbar, wenn n nicht zu klein ist, denn für eine einzige Messung ($n = 1$) würde nach obigem der $(d.f.) = 0$ werden, während er in Wirklichkeit natürlich vollständig unbestimmt ist. Aber auch abgesehen davon, muß man sich stets dessen bewußt bleiben, daß Mittelwertnehmen und Fehlerberechnen dem Wesen nach nur Sinn hat, wenn eine größere Anzahl von Einzelmessungen vorliegt.

2. Zweckmäßiger — weil dann weitere Ausgleichsrechnungen in algebraischer Gestalt ausführbar — aber etwas umständlicher[2]), ist die auf der Theorie der Fehlerverteilung begründete Berechnung des „mittleren" Fehlers $(m.f.)$ der Einzelmessung nach der Formel:

$$(m.f.) = \frac{\sqrt{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 \ldots f_n^2}}{\sqrt{n-1}} = \sqrt{\frac{\Sigma(f^2)}{n-1}}.$$

Im obigen Beispiel ist (f in Milligramm ausgedrückt):

$$(m.f.) = \frac{\sqrt{(-5{,}6)^2 + (-8{,}4)^2 + \ldots (+6{,}2)^2}}{\sqrt{9}} = \frac{\sqrt{572{,}45}}{3} = \frac{23{,}93}{3} = 7{,}97.$$

: $n = 1$ ergibt sich zwar der mittlere Fehler sinngemäß $= 0:0$, d. h. unbestimmt, immerhin hat auch die Berechnung des „mittleren" Fehlers nur Zweck, wenn die Anzahl der Einzelbeobachtungen nicht zu klein ist. Dann kann man aber meist mit genügender Annäherung im Nenner $\sqrt{n-1}$ durch $\sqrt{n}$ ersetzen.

Bei einer genügenden Anzahl von Einzelmessungen ist der mittlere Fehler (nach der Theorie der Fehlerverteilung) gleich 1,253 oder sehr nahe $^5/_4$ des durchschnittlichen Fehlers,

$$(m.f.) = 1{,}253\,(d.f.) \approx {}^5/_4\,(d.f.)^{3)}.$$

---

[1]) Das Symbol $|f|$ bedeutet „Absolutwert von f". Über normierte Symbole vgl. z. B. DIN-Taschenbuch Nr. 1 „Grundnormen" (BEUTH-Verlag, Berlin S 14, Preis 5,25 M.). Daselbst auch manche andere nützliche Normen.

[2]) Über die Benutzung von Rechenschieber, Zahlentafel, Nomogramm zur raschen Berechnung der Quadrate s. später.

[3]) Das Zeichen $\approx$ bedeutet: angenähert gleich.

3. Der „wahrscheinliche“ Fehler $(w. f.)$ ist $= 0{,}6745$ oder rund $^2/_3$ des mittleren. Theoretisch sollte er ferner angenähert gleich 0,845 (oder rund $^4/_5$) des durchschnittlichen sein:

$$(w. f.) = 0{,}845\,(d. f.) \approx {}^4/_5\,(d. f.) \approx {}^2/_3\,(m. f.).$$

In unserem Beispiel ist das theoretische Verhältnis recht nahe erfüllt, denn aus dem durchschnittlichen Fehler berechnet sich der mittlere Fehler zu 7,9 mg (gefunden 8,0); der wahrscheinliche Fehler zu 5,3 mg (gefunden 5,4).

Häufig werden die Fehler auch relativ, d. h. in Prozenten oder Promille ausgedrückt. In unserem Beispiel ist $(m. f.) = 0{,}80\,^0/_{00}$; $(w. f.) = 0{,}54\,^0/_{00}$; $(d. f.) = 0{,}65\,^0/_{00}$. Eine derartige Ausdrucksweise ist im allgemeinen nur dann zweckmäßig, wenn man annehmen darf und ausdrücken will, daß die Fehler proportional der gemessenen Größe sind. Dies muß aber besonders überlegt oder untersucht werden und trifft in dem gewählten Beispiel sicher nicht zu.

Durchschnittlicher, mittlerer, wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes. Wird der $(d. f.)$, $(m. f.)$ oder $(w. f.)$ der Einzelmessung durch $\sqrt{n}$ dividiert, so erhält man die entsprechenden Fehler des Mittelwerts.

$$(D. F.) = \frac{\Sigma(|f|)}{n\sqrt{n}}$$

$$(M. F.) = \frac{\sqrt{\Sigma(f^2)}}{\sqrt{n\,(n-1}} \approx \tfrac{5}{4}\,(D. F.)$$

$$(W. F.) = \tfrac{2}{3}\,\sqrt{\frac{\Sigma(f^2)}{n\,(n-1)}} \approx \tfrac{4}{5}\,(D. F.).$$

Bedeutung des durchschnittlichen, mittleren, wahrscheinlichen Fehlers. Die einfachste Bedeutung hat der wahrscheinliche Fehler, denn er besagt, daß die Einzelfehler bei hinreichender Anzahl der Einzelversuche ebenso häufig numerisch größer wie kleiner als der $(w. f.)$ sind. Man kann mit anderen Worten 1 gegen 1 wetten, daß die Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert größer (oder kleiner) als der $(w. f.)$ sein wird.

Für den $(d. f.)$ und $(m. f.)$ wird die relative Häufigkeit der größeren und kleineren Fehler durch andere Zahlen ausgedrückt, und zwar gelten die angenäherten Beziehungen

	für den $(w. f.)$	$(m. f.)$	$(d. f.)$
$\left(\dfrac{\text{Zahl der absolut kleineren Einzelfehler}}{\text{Zahl der absolut größeren Einzelfehler}}\right)$	$\approx$ 1:1	2:1	1,3:1
In unserem Beispiel gefunden:	0,7:1	2,3:1	1,5:1

Es gilt ferner die Beziehung: Unter je 20 Messungen wird durchschnittlich nur eine Abweichung vom Mittel den Betrag von 3 $(w. f.)$ bzw. 2,5 $(d. f.)$

bzw. 2 $(m.f.)$ überschreiten. (In unserem Beispiel wären das 16 mg.) Die Wahrscheinlichkeit sinkt noch weiter von rund $^1/_{20}$ auf rund $^1/_{100}$ für Abweichungen vom Mittel, die größer als 4 $(w.f.)$ bzw. 3 $(d.f.)$ bzw. 2,5 $(m.f.)$ (in unserem Beispiel rund 20 mg) sind.

Ähnliches gilt für die Fehler des Mittelwertes. Wiederum hat der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes $(W.F.)$ die einfachste Bedeutung. Er sagt aus, daß es ebenso wahrscheinlich ist, daß nach außerordentlich zahlreichen weiteren Versuchen der schließliche Mittelwert zwischen den Grenzen eingeschlossen ist, welche durch den $(W.F.)$ angegeben sind, wie daß er außerhalb dieser Fehlergrenzen fällt.

In unserem Beispiel ist $(D.F.) = 2{,}04$ mg; $(M.F.) = 2{,}52$ mg; $(W.F.) = 1{,}70$ mg. Es ist mithin ebenso wahrscheinlich (und man könnte 1 gegen 1 wetten), daß der definitive Mittelwert zwischen 9,9695 und 9,9729 g liegt, wie daß er außerhalb dieser „Grenzen“ liegt.

Man schreibt dementsprechend das Resultat in der Gestalt

$$9{,}9712 \pm 0{,}0017 \text{ g}.$$

Man kann aber nach dem beim Einzelfehler Gesagten bereits mit sehr viel größerer Zuversicht behaupten, oder 20 gegen 1 wetten, daß der endgültige Mittelwert innerhalb dreimal so weiter Grenzen liegen wird, oder mit 99% Wahrscheinlichkeit annehmen, daß er innerhalb viermal so weiter Grenzen liegen wird.

Wählt man zur Darstellung der Reproduzierbarkeit des Mittelwerts den mittleren Fehler $(M.F.)$ (wie das in Deutschland üblich ist) und schreibt den Mittelwert in der Gestalt

$$9{,}9712 \pm 0{,}0025 \text{ g},$$

so ist die Chance, daß das zukünftige Mittel innerhalb dieser Grenzen liegt $\approx 2:1$ (genauer $5:3$).

Werden Einzelmessungen mit verschiedenem Gewicht p vereinigt (vgl. Seite 7), so ist der wahrscheinliche Fehler des Mittels

$$(W.F.) = \tfrac{2}{3}(M.F.) = \tfrac{2}{3}\sqrt{\frac{\Sigma(p\cdot f^2)}{(n-1)\,\Sigma p}}$$

Im Beispiel Seite 7 ist, da n (die Zahl der geltenden Messungen) $= 5$ ist

$$4\cdot 3{,}5 \quad \overline{\frac{9+0{,}01}{\quad}}\Big) = 0{,}35^0.$$

Das Mittel ist mithin zu schreiben

$$239{,}7^\circ \pm 0{,}35^\circ.$$

Schärfe, Empfindlichkeit, Unterschiedsschwelle der Einzelmessung und Fehler. Aus dem ersten Zahlenbeispiel ging hervor, daß Messungen, die um mehr als 16 mg vom Mittelwert abweichen, zwar „zufällig" sein können, indes recht unwahrscheinlich sind (Wahrscheinlichkeit = $^1/_{20}$). Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um einen „Zufall" handelt, sank auf $^1/_{100}$ für Abweichungen im Betrage von rund 20 mg. Eine derartige Abweichung wird also mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit auf das Hineinspielen anderweitiger tatsächlicher Einflüsse hindeuten. Durch den Vergleich zweier Einzelmessungen können wir mit „Sicherheit" nur solche Einflüsse erkennen und unterscheiden, die in den Messungen einen Unterschied von mindestens 20 mg verursachen.

In diesem Sinn kann der Betrag von rund 20 mg [oder allgemein von 4 (*w. f.*) oder 3 (*d. f.*) oder 2,5 (*m. f.*)] als Maß für die reziproke (Unterschieds-) Empfindlichkeit einer Einzelmessung dienen und mit der sog. „Unterschiedsschwelle" der Psychophysik in Parallele gesetzt werden.

Häufung der Einzelmessungen. Nach den Formeln auf Seite 10 und 11 wird sinngemäß der Fehler der Einzelmessung durch Wiederholung der Messungen n i c h t verringert, wohl aber wird sein Betrag zunehmend sicherer bestimmt.

Dagegen würde aus der rein schematischen, ohne Überlegung erfolgenden Anwendung der Formeln folgen, daß der Fehler des Mittelwertes durch hinreichende Häufung der Einzelmessungen beliebig klein gemacht werden kann. In der praktischen Meßkunde wird diese Folgerung kaum je zutreffen. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt offenbar darin, daß die Bedingungen, unter denen die Formeln abgeleitet werden, wohl nie vollständig zutreffen. Es wurde angenommen, daß die verschiedenen unerkannten „zufälligen" Einflüsse der Einzelmessungen vollkommen regellos sowohl in dem einen wie dem anderen Sinne beeinflussen können, ohne daß irgendwie bevorzugte Werte auftreten. Dies trifft in unseren Beispielen, wo es sich um Wägungen und Temperaturmessungen handelt, sicher nicht zu. Es ist nicht möglich, mit einer gewöhnlichen analytischen Laboratoriumswaage ein Gewicht (selbst eines praktisch unveränderlichen Dinges) durch beliebig wiederholte Wägungen mit Sicherheit auf 10^{-7} g genau zu bestimmen oder einen derartigen Gewichtsunterschied mit Sicherheit festzustellen, denn wegen der Unvollkommenheit auch der besten Schneiden und Pfannen der Waage werden gewisse Stellungen des Waagebalkens bevorzugt sein. Ähnliches gilt für die Temperaturmessung mit dem Quecksilberthermometer und überhaupt wohl für sämtliche Meßmethoden (vgl. auch nächsten Abschnitt).

Jede Meßmethode mit gegebenen Apparaten hat also eine „Unterschieds“- bzw. „Empfindlichkeits“-Schwelle[1]), und eine Häufung der Einzelmessungen zwecks Verringerung des Fehlers des Mittelwertes hat nur so lange Sinn, als die „zufälligen“ unregelmäßigen Schwankungen groß im Vergleich zu den „konstanten“ Einflüssen der Apparatur sind. Man würde die Annäherung an diese Grenze an der nicht mehr regellosen Verteilung der Einzelfehler erkennen können.

Ob es möglich ist, durch Verwendung einer sehr großen Anzahl verschiedener Waagen die Wägegenauigkeit beliebig zu steigern, ist eine Frage, die kaum praktische Bedeutung hat.

Näheres siehe auch weiter unten im Abschnitt: Zufällige und systematische Fehler.

Fehler 0. Es kann vorkommen, daß in einer Messungsreihe die Einzelmessungen überhaupt keine nachweisbaren Unterschiede aufweisen. Dies tritt z. B. immer dann ein, wenn die Genauigkeit der Ablesung am Instrument klein ist, die Definition der zu messenden Größe dagegen sehr gut ist.

Beispiel. Es sei der Eispunkt eines $^1/_1{}^\circ$ Thermometers kontrolliert worden. Wiederholte Ablesungen in derselben, resp. in verschiedenen Eisproben ergaben bei Ablesung mit bloßem Auge konstant die Einstellung $+ 0{,}7^\circ$. Die Zehntelgrade mußten hierbei geschätzt werden.

Nach der üblichen Berechnung wären alle Einzelfehler und der Fehler des Mittels $= 0$. Dies bedeutet natürlich nicht, daß die Messungen „absolut“ reproduzierbar sind, sondern nur, daß die Fehler kleiner als $0{,}1^\circ$ oder $0{,}05^\circ$ sind, oder daß an dieser Stelle das Thermometer einen besonders starken „toten Gang“ hat oder „hakt“. Dies wird wahrscheinlich, wenn auch bei verfeinerter Ablesung die Abweichungen unmerklich bleiben. Wenn nicht besondere Gründe dagegen sprechen, soll die Ablesegenauigkeit so weit getrieben werden, daß in der letzten geltenden Ziffer unregelmäßige Unterschiede auftreten.

Anzahl der gültigen Ziffern in einem numerischen Resultat. Der Anfänger merke sich die sinngemäße Regel. In einer numerischen Angabe soll die vorletzte Zahl (nach rechts) sicher sein, die letzte (nach rechts) aber nur zur Charakterisierung der vorletzten dienen, also selbst um mehrere Einheiten unsicher sein können.

Wenn der wahrscheinliche Fehler einer Einzelmessung aus eigenen Versuchen oder anderweitig bekannt ist, so schreibt man nur so viele Ziffern,

---

[1]) Vgl. hierzu z. B. E. GOLDBERG, Z. wiss. Phot. 9, 320. 1911; ferner den Unterschied der „leeren“ und „förderlichen“ Vergrößerung in der Mikroskopie.

daß der wahrscheinliche Fehler die letzte Ziffer beeinflussen kann. Dasselbe gilt von dem Mittelwert und dem *W. F.* des Mittelwertes.

Das Resultat in unserem Beispiel würden wir dementsprechend schreiben:

$$9{,}971 \pm 0{,}0017.$$

Auch würden wir bei weiteren Einzelversuchen von vornherein auf die Bestimmung und Registrierung der Dezimilligramme verzichten, da ja der *w. f.* einer Einzelmessung bereits $\pm$ 5 mg beträgt.

Liegen weder eigene Messungen, noch plausible sonstige Anhaltspunkte für den Betrag des wahrscheinlichen Fehlers der Einzelmessung vor, so wird man bei der Ablesung von Meßinstrumenten die direkt angegebenen Teilstriche die vorletzte Stelle, die geschätzten Unterteile die letzte Ziffer bedingen lassen. Die Ablesung einer in 0,1 cm^3 geteilten Bürette, deren Hundertstel cm^3 man schätzt, wird etwa 17,63 cm^3 geschrieben. Den Inhalt einer geprüften 10 cm^3-Pipette gibt man durch 10,000 cm^3 wieder, wenn man weiß, daß ihr Inhalt nur innerhalb einiger Kubikmillimeter unsicher ist.

Dementsprechend haben die Werte 1,50 g und 1,5000 g eine ganz verschiedene Bedeutung. Im ersten Fall wurde auf einer Tarierwaage nur auf 0,1 g genau abgewogen, die Zentigramme wurden geschätzt. Das wirkliche Gewicht könnte ebensogut 1,47 oder 1,54 usw. sein. Im zweiten Fall wurde mit einer Analysenwaage auf Milligramm genau gewogen, nur die Dezimilligramme sind unsicher, und es ist Zufall, daß die 2., 3. und 4. Stelle nach dem Komma gerade $= 0$ ist. Es wäre fehlerhaft, diese Wägung durch 1,5 g zu registrieren. Geltende Nullen dürfen nicht fortgelassen werden.

Andererseits können überflüssige Nullen einen nicht beabsichtigten Eindruck von großer Genauigkeit hervorbringen. In diesem Falle wähle man eine entsprechend größere Einheit, damit die letzte geltende Ziffer in den Dezimalbruch kommt. Sollte eine entsprechend größere Einheit nicht üblich sein, so drücke man die Einheit durch eine Potenz von 10 aus.

Ein bekanntes Beispiel aus der Literatur ist die Angabe, daß die Äquivalentladung = 96540 Coulombs ist. Es ist bekannt, daß diese Zahl um mindestens $\pm$ 10 Coulombs unsicher ist. Dementsprechend wäre es weit richtiger etwa 96,54 Kilocoulombs oder $96{,}54 \times 10^3$ Coulombs oder ähnlich zu schreiben.

Zufällige und systematische (konstante) Fehler. Der wahrscheinliche Fehler gibt ein wertvolles Maß dafür, wie scharf oder präzis die Messung unter nominell gleichen Versuchsbedingungen reproduzierbar ist. Je kleiner die Fehler sind, um so gleichförmiger sind die Einzelresultate, um so schärfer läßt sich das Ergebnis reproduzieren; je größer die Fehler sind, um so größer

ist die „Unschärfe", die „Streuung", die „Schwankung", die Ungleichförmigkeit der Einzelresultate, um so geringer die „Reproduzierbarkeit".

Dagegen sagt der Fehler — auch der des Mittelwertes — nichts über die Richtigkeit des Resultates aus.

Wenn (in dem Beispiel Seite 4) die Pipette oder der Gewichtssatz falsch, oder die Waage ungleicharmig ist, so wird eine noch so häufige Wiederholung der Einzelmessungen und damit ein noch so kleiner (zufälliger) „Fehler" des Mittels doch nur ein „falsches" Resultat darstellen.

Die Größe des Fehlers gibt also nur ein Maß für die Schärfe der Methode, aber keinerlei Anhalt zur Beurteilung der Richtigkeit. Diesen Unterschied sollte der Anfänger sich möglichst gut einprägen[1]) und sich stets dessen bewußt sein, daß auf unserem Gebiet die konstanten Fehler meist einen viel größeren Einfluß auf das Ergebnis haben, als die zufälligen.

Während die Messung einer vorgeschriebenen Größe zu einer gegebenen Zeit und mit einer gegebenen Methode mit nahezu unbegrenzt großer Schärfe ausgeführt werden kann, so kann das Ergebnis trotz des Aufwandes an Zeit und Geschicklichkeit dennoch sehr weit von der Wahrheit entfernt sein. Die Auffindung und Abschätzung der konstanten Fehler ist deshalb eine unumgänglich notwendige Vorarbeit bei jedem Eindringen in ein neues Problem. Gerade auf unserem Gebiete sind daher Vorversuche in dieser Richtung von ganz besonderer Bedeutung und man kann behaupten, daß bei einer experimentellen Arbeit meistens weit mehr als die Hälfte der Zeit auf Vorversuche und nur ein kleiner Bruchteil auf die eigentlichen Messungen verwandt wird.

Fig. 1. Unterschied zwischen „Richtigkeit" u. „Präzision" vergl. Fußnote.

Die systematischen Fehler sind teils Fehler der Apparate und der Methode, teils rühren sie von mangelhafter Definition der zu messenden Größe her; manchmal können sie auch subjektiver Natur sein.

[1]) Ein dem täglichen Leben entnommenes Beispiel kann vielleicht diesen Unterschied veranschaulichen:

Zwei Schützen A und B schießen nach demselben Punkt P. Fig. 1 zeigt die Scheibe; die Schüsse von A sind durch Kreise, die von B durch Vierecke gekennzeichnet. Man wird ohne weiteres sagen müssen, A schießt weniger scharf, aber im Durchschnitt richtig (geringere Präzision resp. größere Streuung, aber keine konstante Abweichung); B dagegen schießt sehr scharf, aber falsch (große Präzision, geringe Streuung, aber konstanter Fehler). Die Ursache seiner Abweichung kann sowohl subjektiver Natur (konstantes gleichmäßiges Zucken) wie objektiver Natur (falsches bzw. seitlich beleuchtetes Korn resp. Visier, Wind usw.) sein.

Feststellung und Berücksichtigung der konstanten Fehler. Ein Teil der konstanten Fehler der Apparate und der Methode läßt sich häufig dem Betrage nach bestimmen. Ihr Einfluß auf das Resultat läßt sich dann durch eine „Korrektion“ (s. w. u.) berichtigen. Die Aufdeckung bisher unerkannter konstanter Fehler der Methode oder Apparate bedeutet stets einen wertvollen Zuwachs unserer Kenntnisse[1]) und setzt meist einen großen Scharfsinn voraus.

Um den Einfluß derartiger noch unbekannter Apparate- und Methodenfehler sowie der Definitionsfehler auf das Resultat zu verkleinern, ist nur ein Weg möglich. Man muß die gewünschte Größe wiederholt mit verschiedenen Apparaten nach verschiedenen unabhängigen Methoden an verschiedenen Objekten desselben Namens messen. Nur dann ist man sicher, daß das gefundene Resultat nicht zufällig resp. nicht nur für die angewandten Methoden, Apparate und Präparate gültig ist.

Fig. 2. Eliminierung der „konstanten“ Fehlereinflüsse durch Wiederholung der Versuche unter verschiedenen Bedingungen. Siehe Fußnote.

Die konstanten Fehler der einzelnen Meßreihen nehmen dann den Charakter von zufälligen Fehlern an, da ein unbekannter konstanter Fehler einer Versuchsreihe ebensogut das Resultat in dem einen wie in dem anderen Sinne fälschen kann[2]). Näheres hierüber wird im Abschnitt: Anwendungsbereich der Methode der kleinsten Quadrate gesagt werden.

Einfluß der Messungsfehler auf das Resultat. Allgemeines. Die Schätzung oder Berechnung der Fehler von Einzelmessungen oder Mittelwerten hat ihre hauptsächliche Bedeutung darin, daß sie die Schärfe der Methode anzugeben gestattet und wertvolle Fingerzeige beim Entwerfen eines Meßplans gibt.

Die durch unmittelbare Messung am Apparat gefundene Zahl ist nämlich meist noch nicht das gesuchte Resultat. Letzteres ist vielmehr eine

[1]) Über Theorie des „Verdachtes auf systematische Fehler“ nach F. RICHARZ und E. NEUMANN, vgl. SEELIS, Z. physikal. Ch. 86, 714. 1914.

[2]) In Fortführung des Beispiels auf der vorigen Seite würden wir, um systematische Fehler auszuschließen, verschiedene Schützen mit verschiedenen Gewehren an verschiedenen Tagen nach dem Punkt P schießen lassen. Die Scheibe wird dann etwa das Aussehen Fig. 2 haben. Die einzelnen Schußserien und ihre Mittel sind durch besondere Markierung gekennzeichnet. Das Mittel aller Mittel (×) hat jetzt eine große und gesicherte Annäherung an den Zielpunkt P.

— empirisch oder theoretisch gegebene — Funktion der unmittelbaren Instrumentenangaben.

So interessiert uns bei der Ablesung eines Barometerstandes nicht die Entfernung der beiden Quecksilberkuppen, sondern der Atmosphärendruck. Nicht die Nummer des Skalenteiles, auf welchem der Zeiger eines Galvanometers einsteht, ist für uns wichtig, sondern die Stromstärke, die durch das Instrument fließt.

Nur in verhältnismäßig seltenen Fällen werden die zu erlangenden Ergebnisse durch eine einzige Messung, nötigenfalls deren Wiederholung, zu ermitteln sein, wie in den obigen Beispielen. Meistens sind mehrere Arten der Messung an dem Ergebnis beteiligt. So erfordert eine Dichtebestimmung: eine Gewichts-, eine Volum- und eine Temperaturmessung; die Volumbestimmung gründet sich ihrerseits auf Gewichts- und Temperaturbestimmungen usw.

Es erhebt sich die Frage, welchen Einfluß der Fehler einer Einzelmessung oder eines Einzelmittels auf das Resultat hat.

Zu diesem Zweck stellen wir das gesuchte Resultat r in der Gestalt dar:

$$r = \varphi\ (a,\ b,\ c\ldots),$$

wo φ ein allgemeines Funktionszeichen für die (theoretisch oder experimentell) bekannt vorausgesetzte Abhängigkeit des Resultats r von den Größen $a, b, c\ldots$ bedeutet, die in das Resultat eingehen. Die Größen $a, b, c\ldots$ können sowohl „Konstanten“, wie Messungsergebnisse sein.

Eine kleine Änderung (ein Fehler) da von a allein bewirkt nun eine Änderung (einen Fehler) δr_a des Resultats, der sich darstellt

$$\delta r_a = \frac{\delta \varphi}{\delta a}\, da.$$

Hierin bedeutet $\frac{\delta \varphi}{\delta a}$ den partiellen Differentialquotienten der Funktion φ nach a.

Analog ist $\delta r_b = \frac{\delta \varphi}{\delta b}\, db$ usw.

Der mit der Differentialrechnung nicht Vertraute[1]) wird durch Einsetzen von Zahlenwerten für $a, b, c\ldots da$ und numerisches Ausrechnen

[1]) Zur Einführung seien in erster Linie empfohlen: das vielseitige, frisch geschriebene (Vorbemerkungen!) Buch von A. WALTHER: Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen (SPRINGER; bisher erschienen Bd. I, 1928, gbd. 9,60 RM.), dann die in ähnlichem Geist verfaßten Werke: S. P. THOMPSON, Höhere Mathematik und doch verständlich (2. Aufl., AKADEM. VERL.-GESELLSCH., Leipzig, 6.80 RM.) und vielleicht BISACRE-KÖNIG, Praktische Infinitesimalrechnung (TEUBNER,

den Einfluß δr_a finden, den eine Änderung da allein von a auf das Resultat r ausübt. Diese Berechnung wird für da, db usw. getrennt durchgeführt und ergibt die Teilfehler des Resultats δr_a, δr_b usw.

Der gesamte Fehler des Resultats ist im schlimmsten Fall, wenn alle Teilfehler das Resultat in der gleichen Richtung beeinflussen würden, gleich ihrer Summe

$$dr = \delta r_a + \delta r_b + \ldots = \frac{\delta \varphi}{\delta a} da + \frac{\delta \varphi}{\delta b}$$

Wahrscheinlicher ist es, daß die Teilfehler bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne ihren Einfluß ausüben. Für den wahrscheinlichsten Wert des gesamten Resultatfehlers ergibt sich

$$dr = \sqrt{(\delta r_a)^2 + (\delta r_b)^2 + \ldots}$$

Wenn die bekannten systematischen Fehler der Einzelmessungen rechnerisch oder experimentell eliminiert sind, dann enthalten da, db usw. nur die unbekannten systematischen, sowie die zufälligen Messungsfehler. Nur letztere lassen sich durch Wiederholung zahlenmäßig bestimmen. Daher wird die zahlenmäßige Berechnung von dr ohne sonstige Annahmen nur für die zufälligen Fehler möglich sein, und die obige Formel drückt auch nur deren Einfluß aus, gestattet also nur über die Schärfe oder Reproduzierbarkeit des zusammengesetzten Resultats, nicht aber über dessen Richtigkeit etwas auszusagen.

Die aus den systematischen Fehlern der Messung resultierenden Fehler des Resultats addieren sich dagegen einfach algebraisch mit ihrer ersten Potenz. Daher kann es unter Umständen vorkommen, daß der Einfluß der systematischen Fehler sich aus dem Resultat heraushebt. (Vgl. S. 23.)

Einfluß der Einzelfehler auf das Resultat. Entwerfen eines Meßplanes. Soll eine quantitative Untersuchung in Angriff genommen werden, so wird

1929, 18 RM.). Mehr systematisch sind: R. COURANT, Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung (Bd. I, SPRINGER, 1927, 18,60 RM., Bd. II 1929, 18,60 RM.); dann das ausgezeichnete vielseitige „Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung nebst Einführung in andere Teile der Mathematik" von H. A. LORENTZ (dtsch. v. G. C. SCHMIDT, 4. Aufl., JOH. AMBR. BARTH, 1922, 19 RM.), sowie die altbewährte „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften" von W. NERNST und A. SCHÖNFLIESS (10. Aufl. 1923, R. OLDENBOURG, München 11,50 RM.); dann G. HELM, Grundlehren der höheren Mathematik (2. Aufl. 1921, AKADEM. VERL.-GESELLSCH., Leipzig, 8 RM.), sowie die englischen Werke von J. W. MELLOR, Higher Mathematics (speziell für Chemiker) (3. Aufl., LONGMANS, GREEN & Co., London 23 RM.) und J. PERRY, Practical Mathematics WYMAN & SONS (London 1913, 8,50 RM.); deutsche Ausgabe von J. PERRY u. d. Titel: Höhere Mathematik für Ingenieure (4. Aufl. 1923, TEUBNER, 18 RM.). Endlich auch die auf S. 6 erwähnten Werke von P. LORENZ und von L. MICHAELIS.

in der eben beschriebenen Weise die Rechnung an allen Größen a, b, c ... der Formel

$$r = \varphi\,(a, b, c \ldots)$$

durchgeführt, soweit diese Größen mutmaßlich von Einfluß auf das Resultat und mit einem Fehler behaftet sein können.

Hierbei werden für da, db, dc ... die aus der Beschaffenheit der Messung auf Grund eigener oder fremder Erfahrung abzuschätzenden Fehlergrößen eingeführt. Absolute Koeffizienten, wie die Zahlen π, e (die Basis der natürlichen Logarithmen) usw., sind dabei als fehlerfrei zu behandeln. Auch andere Größen können häufig als „praktisch fehlerfrei" betrachtet werden. Führt man nämlich die Rechnung durch, so ergibt sich bald, daß häufig einzelne der gemessenen Größen mit leichter Mühe so genau bestimmt werden können, daß ihr Einfluß auf den Fehler des Resultats dem der anderen Größe gegenüber sehr geringfügig, kleiner als ein Fünftel oder Zehntel der anderen Einflüsse ist. Solche Größen können dann auch als absolut genau behandelt und bei der Abschätzung des schließlichen Fehlers vernachlässigt werden. Eine Grenze hierfür festzustellen, würde allerdings unter allen Umständen willkürlich sein, doch wird, wenn ein schließlicher Fehler kleiner als ein Zehntel der anderen ist, seine Vernachlässigung für unsere Zwecke immer gerechtfertigt erscheinen, und meist wohl auch schon, wenn er ein Fünftel beträgt.

Für die noch übrig bleibenden Partialfehler ergeben sich dann meist recht erhebliche Verschiedenheiten. Alsdann ist das Interesse den Messungen zuzuwenden, deren angenommene Fehler den größten Fehler im Ergebnis bedingen würden, und es ist zu erwägen, ob durch Änderung der Versuchsanordnung, Anwendung feinerer Apparate, Anbringung neuer usw., eine Verkleinerung dieses Fehlerwertes sich bewirken läßt. Häufig ist auf Kosten der Genauigkeit anderer Teile der Messungsgruppe dies Ergebnis erreichbar; dann findet ein gegenseitiges Ausgleichverfahren statt, bis sich ein Maximum an Genauigkeit mit einem Minimum an Zeitaufwand voraussehen läßt.

In manchen Fällen, insbesondere bei der Erforschung neuer Gebiete, wird eine vorgängige Kenntnis der Genauigkeit, mit welcher die Messung ausführbar oder das Objekt definiert ist, nicht vorhanden sein. Alsdann wählt man Meßmethoden, welche der wünschenswerten Genauigkeit ungefähr entsprechen, und stellt unter möglichst verschiedenen Umständen Messungen des gleichen Objektes an. Dabei ergibt sich aus den eintretenden Abweichungen die gewünschte Aufklärung; bleiben die Abweichungen aber innerhalb der dem Meßverfahren als solchem anhaftenden Grenzen, so kann ein genaueres Verfahren gewählt werden.

Einfluß der Meßfehler auf das Resultat. Spezielle Fälle. Je nach der Art der Funktion φ bedingt ein (zufälliger oder konstanter) Fehler der eigentlichen Messung oder Ablesung (a) einen verschiedenen Fehler des gesuchten Resultats (r).

1. Sehr häufig ist das Resultat (r) proportional der Ablesung (a)

$$r = n \cdot a \quad (n = \text{„fehlerfreier" Faktor}).$$

Ist die Ablesung a um da unsicher oder falsch, so ist der Fehler von r gleich dr. Die Differentialrechnung ergibt

$$dr = n \cdot da,$$

d. h. ein absoluter Fehler von da bedingt einen $n$mal so großen Fehler in r. Dagegen sind die relativen Fehler gleich, wie sich durch Division der zweiten Gleichung durch die erste ergibt

$$\frac{dr}{r} = \frac{da}{a},$$

d. h. soll das Resultat r etwa 1% genau sein, so darf auch der gesamte Fehler von a 1% nicht überschreiten.

2. Wenn $r = \frac{n}{a}$ (z. B. wenn der Druck aus dem Volum einer abgeschlossenen Luftmenge bestimmt wird), so ist

$$dr = -\frac{n}{a^2} \quad \text{und} \quad \frac{dr}{r} = -\frac{da}{a}.$$

In manchen Fällen ergeben sich aus derartigen Betrachtungen Fingerzeige für die zweckmäßigste Art der Messung, wie die folgenden Beispiele zeigen.

3. Wenn $r = n \operatorname{tg} a$ (z. B. wenn die Stromstärke an einer Tangentenbussole abgelesen wird) so ist

$$dr = \frac{n\,da}{{}^{2}a}.$$

Der durch einen Messungsfehler da bewirkte Resultatfehler dr ist seinem absoluten Betrage nach um so kleiner, je kleiner der Ausschlag a ist (für 0 ist $dr = nda$). Der relative Fehler

$$\frac{dr}{} = \frac{n \cdot da}{} = \frac{da}{a} = \frac{da}{\sin 2a}$$

hat dagegen, wie leicht ersichtlich, für $a = 45°$ seinen kleinsten Wert.

Berechnet man $\frac{1}{\sin 2a}$ für verschiedene Winkel a, so findet man, daß zwischen 30° und 60° $\frac{dr}{}$ nahezu konstant bleibt.

4. Wenn $r = n \frac{a}{1-a}$ ist (z. B. bei der Bestimmung von Widerständen in der Wheatstoneschen Kombination), so ist $dr = \frac{n\,da}{(1-a)^2}$. Der relative Fehler von r, $\frac{dr}{r} = \frac{da}{(1-a)\,a}$ hat wie leicht ersichtlich für $a = 0{,}5$ seinen kleinsten Wert. Ermittelt man wieder den Wert von $\frac{1}{(1-a)\,a}$ für eine Reihe von a-Werten in der Nähe des günstigsten, so findet man, daß zwischen $a = 0{,}3$ und $a = 0{,}7$ der Einfluß, den ein Fehler von a auf den relativen Fehler von r hat, ziemlich konstant ist. Man wird also die Messung so einrichten, daß a zwischen 0,3 und 0,7 liegt.

Andererseits ist bei Verwendung des Telephons als Meßinstrument der Ort des Minimums an den Enden des Brückendrahtes viel schärfer festzustellen, als in der Mitte, so daß die obigen Überlegungen nur dann gelten, wenn auch in der Mitte des Drahtes die Einstellung hinreichend scharf ist.

Einfluß zusammengesetzter Fehler auf das Resultat. Spezielle Fälle. Sehr häufig ist das Resultat proportional der Summe oder der Differenz von zwei Einzelergebnissen

$$r = n\,(a \pm b).$$

Der Einfluß der zufälligen Fehler auf r ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu

$$dr = n\sqrt{(da)^2 + (db)^2}.$$

Wenn r klein ist, kann unter Umständen dr gleich oder größer als r selbst sein. Insbesondere wenn $r = n\,(a - b)$ ist, kann dieser Fall leicht eintreten.

Auch der relative Fehler des Resultats $\frac{dr}{r}$ kann die relativen Fehler der Einzelmessungen um ein Vielfaches überschreiten und wird um so größer sein, je kleiner $a - b$ ist. Man wird in solchen Fällen berechtigte Zweifel haben an der Tatsächlichkeit der erhaltenen Zahl und an ihrem Vorzeichen. Derartige „Differenzmethoden" erfordern daher stets besonders scharfe Bestimmungen von a und b, eventuell durch mehrfache Wiederholung, oder nach Seite 14 durch Wahl einer empfindlicheren Methode. Nur wenn r drei- bis viermal größer als der wahrscheinliche Fehler dr ist, kann mit hinreichender Sicherheit angenommen werden, daß r tatsächlich von 0 verschieden ist. Dieser Wert von $3\,dr$ oder $4\,dr$ ist daher die „Unterschiedsschwelle" (S. 13) der Differenzmethode.

Andererseits heben sich im Falle $r = n\,(a - b)$ unter Umständen systematische Fehler (auch unbekannte) heraus. Wenn a und b mit demselben

Apparat unter möglichst denselben Bedingungen gemessen werden, so darf angenommen werden, daß auch die unerkannt gebliebenen systematischen Fehler $\varDelta a$ und $\varDelta b$ in beiden Messungen a und b gleiche Vorzeichen und gleichen Betrag haben. Dies wird insbesondere dann zutreffen, wenn a und b nicht sehr verschieden voneinander sind, d. h. wenn die Differenz $a - b$ klein ist.

$$\varDelta r = n\,(\varDelta a - \varDelta b) \approx 0.$$

Es lassen sich daher kleine Unterschiede einer Größe (Länge, Gefrierpunkt, Winkel, Gewicht usw.) mit gleicher Mühe häufig viel richtiger messen als diese Größen selbst.

2. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn das Resultat r sich als Quotient zweier Einzelergebnisse darstellt

$$r = n\frac{a}{b}.$$

Wenn a und b mit systematischen Fehlern $\varDelta a$ und $\varDelta b$ behaftet sind, so ist der hieraus resultierende systematische Fehler des Resultats

$$\varDelta r = n\left(\frac{\varDelta a}{b} - \frac{a \cdot \varDelta b}{b^2}\right) = n \cdot \frac{a}{b}\left(\frac{\varDelta a}{a} - \frac{\varDelta b}{b}\right).$$

Wenn daher $\varDelta a$ und $\varDelta b$ prozentisch gleich sind $\left(\frac{\varDelta a}{a} = \frac{\varDelta b}{b}\right)$, so ist das Resultat frei von systematischen Fehlern.

Auf dieser Überlegung beruhen die außerordentlich zahlreichen Methoden der „relativen Messungen". Es wird z. B. die Messung b zunächst mit denselben Apparaten und nach derselben Methode ausgeführt, wie später die eigentliche Messung a. Man benutzt aber bei der Messung b ein gut definiertes „Bezugsobjekt", auf das dann die eigentliche Messung a, sowie das Resultat r bezogen werden.

Für den wahrscheinlichen zufälligen Fehler des Resultats gilt:

$$d\,r = n\sqrt{\left(\frac{d\,a}{b}\right)^2 + \left(\frac{a \cdot d\,b}{b^2}\right)^2} = n\frac{a}{b}\sqrt{\left(\frac{d\,a}{a}\right)^2 + \left(\frac{d\,b}{b}\right)^2}.$$

Der relative wahrscheinliche Fehler des Resultats

$$\frac{d\,r}{r} = \sqrt{\left(\frac{d\,a}{a}\right)^2 + \left(\frac{d\,b}{b}\right)^2}.$$

hängt also wieder nur von den relativen zufälligen Fehlern von a und b ab.

3. Dasselbe gilt, wenn

$$r = n \,.\, a \,.\, b,$$

denn es ist

$$\varDelta r = n\,(b\,\varDelta a + a\,\varDelta b) = n\,a\,b\left(\frac{\varDelta a}{a} + \frac{\varDelta b}{b}\right) \text{ oder } \frac{\varDelta r}{r} = \frac{\varDelta a}{a} + \frac{\varDelta b}{b}.$$

und analog für die zufälligen Fehler

$$\frac{dr}{r} = \sqrt{\left(\frac{da}{a}\right)^2 + \left(\frac{d}{b}\right)}$$

Auch hier hängt also der prozentische Fehler des Resultats nur von den prozentischen Fehlern der Bestandteile ab.

Ähnliche Rechnungen lassen sich nach diesen Mustern auch in komplizierten Fällen anstellen.

Hierbei ist zu überlegen, ob die Fehler prozentisch oder absolut zu nehmen sind, ferner ob sie systematische oder zufällige sind. Die systematischen Fehler werden algebraisch addiert; die zufälligen quadriert man, worauf aus der Summe der Quadrate die Quadratwurzel gezogen wird.

Vereinigung mehrerer Einzelmittel. Wenn die Mittelwerte (m) mehrerer (N) an demselben Objekt mit denselben Apparaten nach demselben Verfahren ausgeführter Meßreihen zu einem Generalmittel (M) vereinigt werden sollen, so verfährt man wie bei der Vereinigung verschieden zuverlässiger Beobachtungen (S. 7): Man erteilt jedem Einzelmittel m ein bestimmtes „Gewicht" p und erhält das Generalmittel M nach der Formel

$$M = \frac{\Sigma\, mp}{\Sigma\, p}$$

Die „Gewichte" p der einzelnen Meßreihen werden umgekehrt proportional den Quadraten der mittleren Fehler der Einzelmittelwerte $(M.F.)_{m_1}$; $(M.F.)_{m_2} \ldots$ angenommen:

$$\text{Also} \quad p_1 = \frac{a}{(M.F.)^2_{m_1}}\,; \quad p_2 = \frac{a}{(M.F.)^2_{m_2}} \ldots$$

(Der willkürliche Faktor a hebt sich in den Gleichungen für M und dessen mittleren Fehler heraus.) Der mittlere Fehler des Generalmittels $(M.F.)_M$ ergibt sich aus der Zahl N, dem Gewicht p der Einzelmittel und den Abweichungen D der Einzelmittel vom Generalmittel ($D_1 = m_1 - M$; $D_2 = m_2 - M \ldots$) nach der Formel:

$$(M.F.)_M = \sqrt{\frac{\Sigma\,(p\,D^2)}{(N-1)\,\Sigma p}}$$

Anwendungsbereich der „Methode der kleinsten Quadrate". Die im vorigen Abschnitt gegebene Berechnungsart des „Gewichtes" und des mittleren Fehlers hat nur Sinn und Berechtigung, wenn es sich um die Vereinigung von mehreren gleichartigen Einzelmitteln handelt, also eigentlich nur dann, wenn die Einzelmessungen an demselben Objekt mit denselben Instrumenten nach der gleichen Methode, streng genommen sogar von demselben Beobachter, ausgeführt wurden, so daß auch die zufälligen und kon-

stanten Fehler den gleichen Charakter bewahrt haben. Der mittlere Fehler des Generalmittels ist dann wieder nur ein Maß für die Unschärfe (Streuung) nicht aber für die Abweichung von der Wahrheit. Sobald aber Messungen nicht vollständig gleichartig sind — und das wird meistens der Fall sein —, sobald also die Einzelreihen mit verschiedenen Objekten oder mit verschiedenen Apparaten, oder mit verschiedenen Methoden vorgenommen werden, hat die obige Berechnung des Gewichtes des Einzelmittels keinen Sinn, denn jetzt können die systematischen Fehler in den Vordergrund treten, und man ist nicht berechtigt, einem sehr scharf bestimmten Einzelmittelwert, der aber eventuell einen großen unbekannten systematischen Fehler enthält, ein besonders großes Gewicht beizulegen.

Wenn z. B. das spezifische Gewicht des Kupfers mit großer Sorgfalt bestimmt wird, das Stück Metall, mit dem gearbeitet wird, hat aber im Innern eine Blase, so wird ein zu kleiner Wert erhalten werden, und da die Ursache des Fehlers konstant bleibt, so wird sein Betrag durchaus nicht im Werte des wahrscheinlichen Fehlers zum Ausdruck gelangen.

Bei der Vereinigung von mehreren Versuchsmitteln, die an verschiedenen chemisch gleich reinen Kupferstücken gewonnen wurden, wird man deshalb nicht schematisch nach dem im vorigen Abschnitt gegebenen Verfahren rechnen, sondern die „Gewichte“ der Einzelmittel nach bestem Wissen schätzen, wie auf Seite 7 ausgeführt wurde.

Der Weg, solche konstante Fehler zu entdecken, ist der, die zu messende Größe mittels verschiedener Methoden und an verschiedenen Objekten zu messen[1]). Weichen dann die einzelnen Mittelwerte voneinander nicht stärker ab, als nach den Beträgen der wahrscheinlichen Fehler jedes Mittels zu erwarten ist, so sind konstante Fehler entweder gar nicht oder in allen Fällen gleichartig und in gleichem Betrage vorhanden. Daß das zweite zufällig eintritt, ist in dem Maße weniger wahrscheinlich, als die Mannigfaltigkeit der Methoden und der Objekte größer wird. Schon bei drei oder vier unabhängigen Versuchsreihen wird man in dieser Beziehung ziemlich sicher sein können.

Es muß betont werden, daß diese Voraussetzung für die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate in unserem Gebiet der messenden Wissenschaften nur äußerst selten erfüllt ist. Beispielsweise weichen fast alle älteren Atomgewichtsbestimmungen eines und desselben Elementes viel mehr voneinander ab, als die mittleren Fehler der einzelnen Reihen erwarten ließen, und zwar trifft dies nicht nur für die Messungen verschiedener Beobachter, sondern auch für die nach verschiedenen Methoden von

[1]) Vgl. S. 16 und 17.

einem Beobachter ausgeführten Messungen zu. Bei allen diesen Versuchen waren somit noch konstante Fehler nachgeblieben, deren Ursache der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen war. Die verschiedenen Messungen von STAS sind durch die neueren Untersuchungen von TH. W. RICHARDS als nicht unabhängig voneinander erwiesen worden, denn alle Zahlen von STAS gründen sich auf ein von ihm als rein angesehenes Silberpräparat, das aber nach RICHARDS noch meßbare Mengen Sauerstoff enthält. Es ist klar, daß in solchen Fällen der konstante Fehler noch nachträglich durch eine „Korrektion" eliminiert werden kann. Wenn z. B. noch Proben des STASschen Silberpräparates unverändert erhalten sind, oder dessen Darstellung so genau beschrieben ist, daß nach den Vorschriften das Präparat reproduziert werden kann, so kann dessen Sauerstoffgehalt und damit die anzubringende Korrektion nachträglich ermittelt werden.

Die kritiklos-schematische Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der sich aus ihr ergebenden Methode der kleinsten Quadrate[1]) ist nach alledem bei physikalisch-chemischen Messungen in der Mehrzahl der Fälle nicht nur überflüssig, sondern tatsächlich fehlerhaft, weil sie eine Voraussetzung enthält, welche bei weitem nicht erfüllt zu sein pflegt. Dagegen ist die Berechnung der mittleren oder wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Reihen von großem Nutzen, da sie beim Vergleich unabhängiger Reihen darüber Auskunft gibt, wie groß der Betrag der konstanten Fehler einiger oder aller Methoden noch mindestens ist, und somit Fingerzeige für ihre Aufsuchung und Beseitigung liefert.

Wie wertvolle Ergebnisse eine derartige Berechnung liefern kann, zeigt die Geschichte der Entdeckung des Argons. Die wahrscheinlichen Fehler der Dichten von „chemischem" Stickstoff und „Luft"stickstoff erwiesen sich nach sorgfältiger Kritik der Methoden weit kleiner als die Dichteunterschiede dieser beiden „Stickstoff"präparate. Hieraus war mit Notwendigkeit auf eine tatsächliche Verschiedenheit dieser Präparate zu schließen. Diese Voraussage ist dann durch die Entdeckung des Argons in der Atmosphäre aufs glänzendste bestätigt worden.

Annäherung an die „Wahrheit" und Aufwand an Arbeit. Werden mehrere unabhängige Einzelmittel zu einem Generalmittel vereinigt, so werden die unbekannten systematischen Fehler jedes Einzelmittels das Generalmittel bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne beeinflussen können. Sie werden diesem gegenüber daher die Rolle von zufälligen Fehlern spielen (Seite 17). Die Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers des General-

[1]) Vgl. Anm. S. 4 und 5. Die Rechenbeispiele z. B. bei HAPPACH entsprechen nicht immer den hier gestellten Forderungen.

mittels aus den Unterschieden zwischen diesem und den Einzelmitteln gibt uns dann eine Anschauung von den Fehlergrenzen, innerhalb deren der „wahre", d. h. endgültige Wert voraussichtlich liegen muß.

Da nun der wahrscheinliche Fehler des Generalmittels angenähert umgekehrt proportional der Zahl der Einzelmittel ist, so kann man auch sagen: die Sicherstellung einer jeden Dezimale des Resultats erfordert im allgemeinen rund das zehnfache der wissenschaftlichen Arbeit, welche zur Sicherstellung der vorausgegangenen Dezimale nötig war.

Die Aufgabe der messenden Wissenschaft besteht darin, die gegenseitige Abhängigkeit der direkt gemessenen (oder der sich aus den Messungen ableitenden) Größen zahlenmäßig zunächst durch Tabellen oder Kurven, dann aber fast stets durch Formeln auszudrücken. Eine derartige Formel läßt sich immer auf die Gestalt bringen:

$$\varphi(x, y, z, u, \ldots A, B, C \ldots) = 0.$$

In dieser Formel bedeuten $x, y \ldots$ die teils willkürlich, teils abhängig veränderlichen Größen, die durch direkte Messung bestimmt werden können, während $A, B, \ldots$ zunächst unbekannte Konstanten sind, deren zahlenmäßige Bestimmung Zweck der Untersuchung ist. Die bekannten, oder als bekannt und praktisch unveränderlich angenommenen Konstanten sind in dem allgemeinen Funktionssymbol φ mit enthalten.

Ob die Gestalt der Funktion φ von Anfang an als „bekannt" angenommen wird, oder ob sie erst aus den Versuchen abgeleitet werden soll, bedeutet keinen grundsätzlichen Unterschied, denn auch im zweiten Fall wird man aus dem Anblick des Zahlen- und Kurvenmaterials eventuell unterstützt durch Analogien, theoretische Überlegungen und Beachtung von Grenzbedingungen stets zunächst probeweise eine bestimmte Gestalt der Funktion annehmen müssen (s. w. u.).

Der Unterschied beider Fälle verwischt sich noch mehr, wenn man beachtet, daß auch im ersten Fall, in dem die Gestalt der Funktion φ als bekannt angenommen wird, es sich ebenfalls um eine im Grunde nur hypothetisch berechtigte Übertragung aus anderweitigen Versuchen erschlossener zahlenmäßiger Beziehungen auf den vorliegenden Fall handelt. Daher weist eine außerhalb der zufälligen Fehler liegende, oder gar einen Gang zeigende, durch die Versuche sich ergebende Inkonstanz der als konstant angenommenen Größen stets auf systematische Fehler des Meßverfahrens oder der gemachten theoretischen Annahmen hin und kann zu wichtigen Erweiterungen unserer Kenntnisse führen. (Beispiel: Abweichung der Elektrolyte von den VAN'T HOFFschen osmotischen Beziehungen.)

Der allgemeine Lösungsweg läuft darauf hinaus, mindestens soviel unabhängige Gleichungen mit verschiedenen Zahlenwerten der gemessenen Veränderlichen zu bilden, als unbekannte Konstanten zu bestimmen sind, und diese Gleichungen dann nach den Unbekannten aufzulösen.

Wenn die Funktion φ die Gestalt einer Differentialbeziehung hat, wird man sie analytisch, numerisch oder graphisch zum mindesten angenähert zu integrieren suchen[1]), oder umgekehrt aus den Meßergebnissen graphisch oder numerisch die experimentelle Differentialbeziehung ableiten[1]).

Natürlich wird man sich im allgemeinen nicht mit der Mindestzahl der Versuche und Gleichungen begnügen, sondern zur Sicherheit durch Wiederholung gleicher Versuche und Änderung der Variablen in möglichst weiten Grenzen sich verschiedene Zahlenwerte für jede zu bestimmende Konstante verschaffen. Aus diesen wird man dann nach den angegebenen und den noch zu besprechenden Verfahren die wahrscheinlichsten Mittelwerte der gesuchten Konstanten erhalten können.

Methodik der Lösung. Wenn 3 und mehr Veränderliche zu berücksichtigen sind, wird man wohl stets am raschesten zum Ziele gelangen, wenn man zunächst in einer Versuchsreihe die gegenseitige Abhängigkeit von nur zwei

---

[1]) Einfachere Fälle aller Art sind behandelt in den S. 18 angeführten Werken, verwickeltere Integrationen in Spezialwerken (BIEBERBACH, KIEPERT-STEGEMANN, SERRET-SCHEFFERS, SCHEFFERS, CZUBER u. a.). Viele Integrale in Bd. I der „Hütte", sowie im 2. Teil von UPPENBORN, Kalender für Elektrotechniker (OLDENBOURG, München, etwa 6 RM.) und im Buch „Differential- und Integralrechnung" von DÖLP-NETTO (TOEPELMANN, Gießen, 2 RM.). Ausführliche „Tafeln unbestimmter Integrale" von HIRSCH (1821), MINDING (1849) und PETIT-BOIS (1907), sämtlich nur antiquarisch (von PETIT-BOIS soll neue Auflage in Vorbereitung sein). „Bestimmte Integrale" von BIERENS DE HAAN zusammengestellt. Differentialgleichungen: FORSYTH (VIEWEG, 20 RM.), H. LIEBMANN (DE GRUYTER, 7 RM.). Partielle Differentialgleichungen nach Vorlesungen von RIEMANN in verschiedenen Ausgaben: die älteste von HATTENDORF (antiquarisch) übersichtlich und meist ausreichend, die zweite von WEBER (antiquarisch) viel vollständiger, aber weniger übersichtlich, die neueste in 2 Bänden von R. v. MISES u. J. FRANK (VIEWEG, etwa 100 RM.) noch vollständiger. — Über numerisches und graphisches Rechnen: H. v. SANDEN, Praktische Analysis (TEUBNER, 6 RM.) meist ausreichend; ausführlicher F. A. WILLERS, Methoden der prakt. Analysis (DE GRUYTER, 21 RM.), C. RUNGE, Graphische Methoden (TEUBNER, 6 RM.); R. MEHMKE, Leitfaden zum graphischen Rechnen (TEUBNER, 5 RM.); C. RUNGE u. A. KÖNIG, Numerisches Rechnen (SPRINGER, 17 RM.); H. BRUNS, Grundlinien des wissenschaftlichen Rechnens (TEUBNER, 3,5 RM.). — Kürzer: WILLERS, Graphische Integration (GÖSCHEN, Nr. 801); O. PRÖLSS, Graphisches Rechnen (TEUBNER, 2 RM.); G. HOHEISEL, Partielle Differentialgleichungen (GÖSCHEN, Nr. 1003); M. LINDOW, Differentialgleichungen (TEUBNER, 2 RM.). — Von Nutzen kann häufig die Formelsammlung von O. BÜRKLEN sein (GÖSCHEN, Nr. 51). Vergl. ferner w. u. den Abschnitt: Benutzung der interpolierten Kurve.

Größen messend verfolgt, die übrigen Veränderlichen aber hierbei konstant läßt. Die zu prüfende Gleichung nimmt dann die Gestalt an

$$y_{\substack{z=z_0\\t=t_0\\\cdots}} = \psi\,(x, M_{\substack{z=z_0\\t=t_0\\\cdots}}, U_{\substack{z=z_0\\t=t_0\\\cdots}} \ldots)$$

Hier bedeutet x die willkürlich veränderliche, y die abhängig veränderliche Größe der Versuchsreihe, während M, N ... Zahlenkonstanten sind, die auf graphischem oder rechnerischem Wege (s. w. u.) ermittelt werden.

Die so ermittelten Zahlenwerte der Konstanten M, N ... gelten — wie in der Formel angedeutet ist — für ganz bestimmte Werte der übrigen Variablen z, t ... nämlich für $z = z_0, t = t_0$ ... Indem man die Versuchsreihen bei konstantgehaltenen $t = t_0$ ..., aber systematisch geänderten Werten von z, also z_1 z_2 z_3, ausführt, erhält man die Möglichkeit, die Konstanten M, N als Funktionen von z und mithin y als Funktion von x und z zahlenmäßig auszudrücken. In der gleichen Weise wird der Einfluß der übrigen Veränderlichen nacheinander bestimmt.

Welche Veränderlichen in einer Versuchsreihe konstant gehalten werden sollen, in welcher Reihenfolge die willkürlichen Veränderungen ausgeführt werden, welche Veränderlichen als willkürlich veränderlich zu wählen sind — das alles hängt von dem besonderen Falle ab. Eine vorherige Überlegung dieser Fragen kann viel Zeit und Arbeit sparen.

Unbekannte Einflüsse. Eine große Schwierigkeit — insbesondere beim Eindringen in noch wenig erforschte Gebiete — besteht darin, daß die Zahl, Art und Stärke der Einflüsse, die auf das Ergebnis wirken können, und die deshalb in einer Versuchsreihe konstant zu halten sind, streng genommen, unbekannt sind.

Auf Grund von Angaben in der Literatur, aus Analogiegründen oder noch weit besser durch ad hoc angestellte vergleichende Vorversuche, bei denen die mutmaßlichen Einflüsse (Temperatur, Herkunft der Präparate, Versuchsdauer, Reihenfolge der Messungen, Apparat, Belichtung usw.) einzeln[1]) in hinreichend weiten Grenzen geändert werden, wird man alsbald eine Vorstellung erhalten, welche Umstände des Ergebnis merklich beeinflussen können. Auf die Konstanthaltung dieser letzteren Einflüsse wird man dann besondere Sorgfalt anzuwenden haben. Insbesondere ist zu untersuchen, ob die fraglichen Einflüsse dem Wesen nach unabhängig voneinander konstant gehalten werden können oder ob nicht vielmehr mit Notwendigkeit Änderungen eintreten können (z. B. ein Umwandlungspunkt).

Erfahrungsgemäß sind gerade auf physikalisch-chemischem Gebiet mit seinen vielfältig durcheinander gewobenen Beziehungen und Überraschungen derartige grobquantitative Vorversuche und Überlegungen von größter Wichtigkeit. Sie beanspruchen daher bei einer experimentellen Untersuchung meist einen sehr großen Anteil der gesamten aufgewendeten Zeit und geistigen Anstrengung.

Wenn die Beziehung zwischen x und y sich von der Versuchsanordnung und Methode oder vom verwendeten Präparat abhängig erweist, so ist zu überlegen, ob die experimentell gefundene Beziehung zwischen x und y irgendwelche allgemeingültige Bedeutung hat, oder ob sie nicht vielmehr ausschließlich für die spezielle Versuchsanordnung und das spezielle Präparat charakteristisch ist.

Manchmal kann sogar bei der Wiederholung scheinbar identischer Versuche die Reproduzierbarkeit sehr schlecht sein. An der Hand sorgfältig geführter Beobachtungsjournale kann manchmal nachträglich festgestellt werden, worin sich die nominell gleichen Versuche tatsächlich unterschieden. Hierdurch können bisher unbekannte und unter Umständen wichtige Einflüsse gefunden werden. (Auf diesem Wege entdeckte z. B. GOLDBERG den hemmenden Einfluß von Sauerstoff auf die Photochlorierung von Benzol, Toluol usw.)

Graphische Interpolation. Allgemeines. Das erste Ergebnis einer Messungsreihe ist eine Tabelle zusammengehöriger Wertepaare von x und y: $(x_1\, y_1)$; $(x_2\, y_2) \ldots$

Beispiel: Das spezifische Volum (y) einer Flüssigkeit sei mittels eines Dilatometers bei verschiedenen Temperaturen in Celsiusgraden (x) gemessen worden.

x	y
21,0°	1,2255
43,2°	1,2358
62,2°	1,2568
72,4°	1,2730
80,0°	1,2871
89,3°	1,3076.

Je nach dem Zweck, welchem diese Tabelle dienen soll, wird mit den Zahlen verschieden verfahren. Sollen nur beliebige (nicht direkt bestimmte) zusammengehörige Wertepaare von x und y ermittelt werden, so „interpoliert" man dieselben am einfachsten auf graphischem Wege. Zu diesem Zweck trägt man die gefundenen Wertepaare in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein und zieht mitten durch die Einzelpunkte eine gleichmäßig gekrümmte Kurve, die sich den experimentell bestimmten Punkten möglichst gut anschmiegt. Um hierbei den erreichbaren Grad von Genauig-

keit auszunutzen, sowie um der verschiedenen Zuverlässigkeit der x- und y-Werte Rechnung zu tragen, hat man folgende Gesichtspunkte nach Möglichkeit zu berücksichtigen.

1. Die Kurve sollte in einem solchen Maßstabe gezeichnet werden, daß die Fehler, welche den Bestimmungen von x und y anhaften, noch eben merkbar in der Figur zutage treten, also mindestens 0,1 mm betragen. Um Raum zu sparen, wird man häufig sowohl x wie y um je einen konstanten Betrag verringern. Man wird häufig mit Vorteil auch nicht y selbst, sondern die Abweichungen der y-Werte von einer einfachen Funktion von x auftragen[1]).

2. Da jeder einzelne Wert von x und y mit einem mittleren Fehler $\pm\ (m.\,f.)_x$ resp. $\pm\ (m.\,f.)_y$ behaftet ist, so stellt ein zusammengehöriges Wertepaar von x und y im Koordinatensystem nicht einen Punkt, sondern ein Rechteck dar, dessen Inhalt um so größer ist, je größer die beiden Fehler sind. (Vgl. Fig. 3.)

Fig. 3. Anpassung der interpolierten Kurve an die experimentell gefundenen Punkte in Abhängigkeit von den Fehlern der Koordinaten

Dementsprechend wird man beim Ziehen der Kurve darauf zu achten haben, daß sie sich den direkt bestimmten Punkten um so besser anschmiegt, je kleiner die Fehler im gewählten Maßstab der Zeichnung sind. Es ist daher stets ratsam, die Wertepaare nicht durch Punkte oder durch gleichgroße Kreise zu markieren, sondern in der angedeuteten Weise durch Rechtecke. Man wird häufig überrascht sein, wie groß diese Rechtecke sind, und wie willkürlich daher die Kurve oder richtiger gesagt das Band gezogen werden kann.

3. Das „Anschmiegen" der „Kurve" hat je nach dem relativen Betrage der beiden Fehler in verschiedener Weise zu erfolgen:

Wenn in den gewählten Maßstäben von x und y der mittlere Fehler einer y-Bestimmung $(m.\,f.)_y$ erheblich, d. h. mindestens dreimal größer als der mittlere Fehler einer x-Bestimmung $(m.\,f.)_x$ ist, so schrumpfen die Rechtecke zu vertikalen „Strichen" zusammen, und die Kurve soll sich in vertikaler Richtung möglichst gut den Punkten anschmiegen. Umgekehrt: wenn $\frac{(m.\,f.)_y}{(m.\,f.)_x} < \frac{1}{3}$, dann hat man horizontale Fehler-„Striche", und die

[1]) Es muß hierbei sorgfältig überlegt werden, wie groß die mittleren Fehler der neuen Ordinaten werden. Vgl. S. 20 bis 23.

Kurve soll sich den Punkten in horizontaler Richtung möglichst gut anschmiegen (Fig. 3, a und b).

Wenn beide Fehler in den gewählten Koordinatenmaßstäben angenähert gleich sind, so soll die Kurve in normaler Richtung den Punkten möglichst gut angeschmiegt werden (Fig. 3c). Es ist daher vorteilhaft, x und y in solchem Maßstabsverhältnis aufzutragen, daß 1. die Kurve weder zu steil noch zu flach verläuft, und daß 2. das Fehlerverhältnis $\frac{(m.f.)_y}{(m.f.)_x}$ entweder größer als 3 oder kleiner als $^1/_3$ oder möglichst nahe gleich 1 wird. Die Kurve wird dann entweder in vertikaler, oder horizontaler, oder normaler Richtung den Punkten angeschmiegt.

Eine Kurve schmiegt sich den experimentell bestimmten Punkten um so besser an, je kleiner die Entfernungen in der oben besprochenen Richtung zwischen Kurve und den direkten Messungen sind und je gleichförmiger die Abweichungen sich auf beiden Seiten der Kurve verteilen. Beide Bedingungen können zusammengefaßt werden in die Anforderung: die Summe der Quadrate der Abweichungen soll möglichst klein sein. Bei der graphischen Darstellung von sehr sorgfältigen und genauen Messungsreihen wird man nach dieser rechnerischen Kontrolle manchmal die Auswahl zwischen verschiedenen Kurvenzügen treffen können[1]).

Immerhin haftet der graphischen — wie jeder anderen — Interpolation eine gewisse Willkür an, und eine Verlängerung der Kurve über das gemessene Gebiet hinaus (Extrapolation) kann zu ganz unsicheren Resultaten führen (Beispiele siehe Fig. 9 und 10). Auch kann im Bestreben, eine gleichförmig gekrümmte Kurve durch die Punkte zu legen, leicht eine tatsächlich vorhandene plötzliche Richtungsänderung (Knick) übersehen werden, was z. B. REGNAULT bei seinen Messungen des Wasserdampfdruckes in der Nähe von 0° unterlief. Umgekehrt kann man, wie PICKERING, aus der Kurve nichtvorhandene Knicke herauslesen. An zweifelhaften Stellen der Kurve müssen daher die Versuche gehäuft werden.

Anwendung auf das Beispiel. In unserem Beispiel sei ein in halbe Grade geteiltes Thermometer benutzt worden, so daß die Zehntel geschätzt werden mußten. Gemessen wurde die Temperatur des Bades, in welches man Thermometer und Dilatometer tauchte. Durch den nur unvollkommenen Wärmeaustausch entsteht eine weitere Unsicherheit bezüglich der Temperatur des nicht gerührten Dilatometerinhaltes, so daß diese Temperatur x um mehrere Zehntelgrad unsicher sein kann. Eine Volumbestimmung läßt

[1]) Vgl. Anm. 2 zu Seite 5.

sich hingegen mit einem geeichten Dilatometer von über 10 cm^3 Inhalt aus einer definierten Glassorte wohl ohne Schwierigkeit auf $\pm$ 0,001 cm^3 oder $\pm$ 0,1°/₀₀ ausführen.

Dementsprechend werden wir den Maßstab der Zeichnung zu wählen haben: etwa 1 mm Abszisse pro Grad und etwa 1 mm Ordinate pro Einheit der dritten Dezimale des spezifischen Volums.

Entsprechend der größeren Unsicherheit in der Temperaturbestimmung werden wir die Ergebnisse durch etwa 0,5 mm lange horizontale Striche darzustellen haben (Fig. 8 und 9 im halben Maßstab des Originals) und die Kurve in horizontaler Richtung möglichst gut den Punkten anzupassen haben (Fig. 3, b).

Ausführung graphischer Interpolationen. Man findet im Handel Papier, welches mit einem Netz gerader Linien von 1 mm Entfernung unter Bezeichnung der Fünfer und Zehner bedruckt ist, und welches sich für unsere Zwecke sehr gut eignet. Die Interpolation geschieht, indem man die Werte von x und y in geeignetem Maßstabe als Abszissen resp. als Ordinaten einträgt. Die erhaltenen Punkte bzw. Rechtecke nach S. 31 werden dann durch eine stetige Kurve verbunden, deren Koordinaten für jeden zwischenliegenden Punkt die Werte von x und y angeben

Beim Ziehen der Kurve können dem Ungeübten folgende Winke von Nutzen sein. Das Blatt mit den in Tinte oder Tusche ausgeführten „Punkten" bzw. Rechtecken wird in solche Lage gebracht, daß die konkave Seite der zukünftigen Kurve sich der aufgestützten zeichnenden Hand zukehrt. Die Lage des zugespitzten, nicht zu harten Bleistiftes in der Hand und die Lage des Blattes zur zeichenenden Hand werden so lange geändert, bis man sich durch wiederholt dicht über dem Papier ausgeführte Luftstriche überzeugt hat, daß man mittels der 3 Bewegungszentren des Bleistiftes (Ellbogen, Handgelenk, Knöchel) die Kurve bequem in einem Zuge durch die Punkte legen kann. In mehrfachem, nicht zu raschen Hin- und Herfahren wird dann durch die Punkte ein Kurvenbündel gezeichnet, das durch abwechselndes vorsichtiges Überradieren mit weichem „Knetgummi" (von GÜNTHER WAGNER) und Nachzeichnen „geglättet" und endlich mittels Kurvenlineal mit Bleistift oder Reisfeder stückweise endgültig sauber ausgezogen wird.

Um hierbei möglichst vollkommenen Anschluß der einzelnen Stücke zu erhalten, ist darauf zu achten, daß 1. nie das ganze Kurvenstück, das mit dem Kurvenlineal übereinstimmt, ausgezogen wird, 2. das Kurvenlineal auf mindestens 1 cm Länge mit dem bereits ausgezogenen Kurvenstück übereinstimmt und 3. Bleistift bzw. Reisfeder zwecks besserer Übersehbarkeit der Kurve möglichst senkrecht zum Papier gehalten werden.

Kurvenlineale sind mannigfaltig geschweifte, aus Holz, Ebonit oder anderen Materialien gefertigte Lineale (Fig. 4 bis 6), die von Technikern gebraucht werden und in den Zeichenmaterialienhandlungen vorrätig sind.

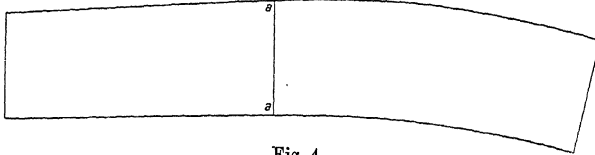



Fig. 4.
Kurvenlineal mit Tangente

Man wählt sich einige mit Wendepunkten und möglichst flachen Kurven aus, die in gerade Endstücke auslaufen[1]).

Noch ausgiebiger sind Lineale aus dünnem Stahl, welche mit einem Rücken aus Blei oder Kupfer versehen sind und sich in beliebige, sehr

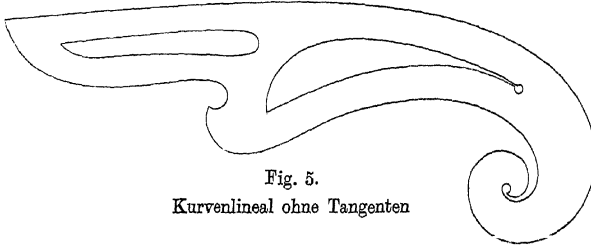



Fig. 5.
Kurvenlineal ohne Tangenten

stetig verlaufende Kurven biegen lassen. Sie werden gleichfalls von den Technikern benutzt. Man kann sie sich selbst herstellen, wenn man ein geeignetes Stahlband an einem Rande mit einem umgelegten Blei- oder Kupferstreifen versieht, den man leicht anhämmert. Der steife Rand dient

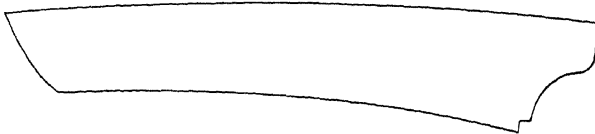



Fig. 6.
Schiffsbaulineal

zur Erhaltung der geformten Kurve, die Stahleinlage bewirkt, daß die Kurve stetig verläuft und keine Ecken und Brüche erhält. Man hält am

---

[1]) Zum Beispiel „Eisenbahnkurven mit Tangente“ (Fig. 4). Ohne geraden Auslauf Fig. 5, ferner Schiffbaulineale (Fig. 6), auch „Burmeesterkurven“ aus Ellipsenstücken (Satz von 3 Stück 2 M.).

besten ein dünneres Lineal für stark gekrümmte Kurven und ein stärkeres für geringere Krümmungen bereit. Solche Lineale sind nur für kürzere Kurvenstücke geeignet, da sie für längere nicht genügend Steifigkeit besitzen. Mannigfache im Handel vorhandene Vorrichtungen, um Stahlblechlineale zu versteifen, scheinen bisher den Zweck noch nicht ganz zu erreichen.

Dagegen haben sich die biegsamen Kurvenlineale (von Dipl.-Ing. W. Arndt, Dresden A. 27) aus einer lederähnlichen, zäh-elastischen Masse sehr gut bewährt. Die Lineale werden durch wiederholtes vorsichtiges, nicht allzustarkes Biegen mit ihrer konkaven Seite der konvexen Seite der Kurve angepaßt und in der gewünschten Lage durch Andrücken mit den Fingern festgehalten. Es gibt mehrere verschieden stark gekrümmte Formen im Handel.

Benutzung der interpolierten Kurve. 1. Die empirische Integration der Kurve ist gleichbedeutend mit der Ermittlung der zwischen den Koordinatenachsen, der Kurve selbst und einer „laufenden" Ordinate eingeschlossenen Fläche als Funktion (ψ) der Abszisse (ξ der laufenden Ordinate. Das Ergebnis

$$\int_{x=0}^{x=\xi} y \cdot dx = \psi (\xi$$

wird wieder graphisch dargestellt.

Die graphisch-numerische Integration[1]) erfolgt durch sukzessive Addition des Inhalts vertikaler von 2 Abszissen begrenzter Streifen. In Fig. 7 ist ein derartiger Streifen, begrenzt durch stark ausgezogene Linien schematisch dargestellt. Seine Fläche F ist gleich der eines Rechtecks mit der Grundlinie Δx und der passend gewählten Höhe y_h. Die Höhe y_h muß so gewählt werden, daß die schraffierten Stücke (nach Augenmaß) flächengleich werden. Die Höhe y_h liegt zwischen der mittleren Ordinate $y_m \Big(= \frac{y_n}{}$ und

Fig. 7. Integration einer Kurve durch Ermittelung des Flächeninhalts $y_h \cdot \Delta x$ eines Rechteckes, das der von stark ausgezogenen Linien umschlossenen Figur flächengleich ist.

ordinate $y_z \Big($gültig für $x = x_n +$ und zwar näher zu y_z. Unter gewissen Voraussetzungen[2]) gilt:

[1]) Über mechanische Integration mittels Planimeter, Integraphen s. w. u.

[2]) Nämlich, daß die Kurve im Gebiet Δx mit hinreichender Annäherung durch eine Parabel 3. Grades mit 4 Konstanten dargestellt werden kann. Diese Voraussetzung kann bei hinreichend kleinen Δx stets als praktisch erfüllt angesehen werden.

Unter den gleichen Voraussetzungen kann die Fläche des Streifens dargestellt werden durch die Formel:

$$F = \frac{\Delta x}{6}(y_n + 4 y_z + y_{n+1}).$$

Je kleiner die Intervalle Δx genommen werden, um so geringer wird der prozentische Unterschied zwischen y_m, y_z und y_h, um so leichter ist y_h zu bestimmen und um so mehr kann die Kurve durch ein Sehnenpolygon ersetzt werden, wodurch Vereinfachungen in der Berechnung eintreten können. Andererseits zeigt die Erfahrung, daß es zweckmäßig ist, die Intervalle Δx nicht zu klein zu wählen.

2. Die graphische Differentiation geschieht durch Anlegen einer — nach Augenmaß — berührenden Geraden in einem gegebenen Punkt der interpolierten Kurve und Bestimmung des Tangens des Neigungswinkels dieser Geraden gegen die x-Achse. Erleichtert wird das Tangentenziehen durch Verwendung zweier rechtwinklig sich kreuzender Linien auf einer ebenen durchsichtigen Schicht (Glas, Celluloid, Pauspapier). Sehr bequem ist z. B. das Zeichenfünfeck aus Celluloid von A. NESTLER in Laar.

3. Das Eliminieren gemeinsamer Variablen z. B. von x aus den beiden interpolierten Kurven $y = f(x)$ und $z = \varphi(x)$, um die gesuchte Beziehung zwischen z und y zu erhalten, geschieht ebenfalls auf graphisch-rechnerischem Wege. Beide Kurven werden mit gemeinsamer x-Achse gezeichnet, worauf die — durch einen gemeinsamen x-Wert — zusammengehörigen Wertepaare y, z dem Kurvenpaar entnommen werden[1]).

4. Über Lösen von Gleichungen auf graphischem Wege siehe nächsten Abschnitt, sowie Abschnitt über Rechentafeln und Nomogramme.

5. Koordinatentransformationen. Häufig ergeben sich überraschend übersichtliche Verhältnisse, wenn statt der ursprünglichen Variablen irgendwelche Funktionen derselben (Logarithmus, Potenz, Reziprokes, Summe, Produkt usw.) in das gewöhnliche Koordinatennetz eingetragen werden[2]). Man kann aber auch die ursprünglichen Zahlen in Netze eintragen, die halb- oder ganzlogarithmisch oder nach Dreieckskoordinaten eingeteilt sind. Derartige Papiere (z. B. von Carl SCHLEICHER & SCHÜLL, Düren) sind im Handel erhältlich.

---

[1]) Über ein rein graphisches Verfahren siehe z. B. L. A. JONES, J. Frankl. Inst. **190**, 39. 1920; ferner C. SCHAUM, Photochemie u. Photographie (J. A. BARTH, Leipzig, S. 227). Über ein mechanisch-graphisches Verfahren, das auf 3 Kurven anwendbar ist, siehe R. LUTHER, Z. Physik **34**, 337. 1925.

[2]) Das ideale Gasgesetz und das OHMsche Gesetz werden z. B. nach Logarithmieren durch Systeme paralleler gerader Linien dargestellt.

Manchmal genügt es, wenn der relative Maßstab der Variablen verändert wird, um eine starke Veränderung im Habitus der Kurve zu erzielen. Dies gibt Fingerzeige für die Gestalt der Funktion φ.

6. Das Auffinden einer brauchbaren rein empirischen Formel für die interpolierte Kurve[1]) ist Sache der Erfahrung, der Geschicklichkeit, der Geduld und des Glückes. Im allgemeinen wird man aus der Gestalt der ursprünglichen oder transformierten (s. o.) Kurve (insbesondere, wenn sie eine Gerade ist), Fingerzeige für die Wahl der Gestalt der Funktion φ erhalten, vor allem, wenn man vorher ein für allemal sich die einfachsten Funktionen in Kurvenform aufgezeichnet, den Habitus (Maxima, Minima, Wendepunkte, Asymptoten usw.) untersucht und den Einfluß der Konstanten auf diesen Habitus ausprobiert hat[2]).

Am bequemsten sind etwa folgende Funktionen: $y = A + Bx + Cx^2$;

Bestimmung unbekannter Konstanten auf graphischem Wege. In der Beziehung

$$y = \varphi(x, A, B \ldots)$$

ist die Gestalt der Funktion φ entweder gegeben oder sie wird probeweise angenommen. Es handelt sich also darum, die Zahlenwerte der unbekannten Konstanten $A, B \ldots$ so zu bestimmen, daß die Gleichung für verschiedene experimentell gefundene Wertepaare x, y möglichst gut stimmt.

Die ausführliche Behandlung dieses und verwandter Probleme ist in den Seite 5 und 28 zitierten Werken gegeben. An dieser Stelle sollen nur einfachere Methoden besprochen werden. Am einfachsten und anschaulichsten sind die graphischen Verfahren. Die Verfahren beruhen alle darauf, daß man die Funktion φ mit verschiedenen Konstanten graphisch darstellt und mit der experimentell gefundenen Reihe von Punkten zu möglichst gutem Zusammenfallen bringt.

1. Es sei $y = A + Bx$ (Gerade). Durch Ritzen oder Ätzen versieht man eine Glasplatte (siehe weiter unten: Teilungen auf Glas; das Ätzen in Glas) mit einem geraden Strich[3]), den man auf die in Koordinatenpapier

---

[1]) Vgl. A. STEINHAUSER, Die Lehre von der Aufstellung empirischer Formeln (TEUBNER 1889).

[2]) Hierbei können unter Umständen von Nutzen sein die Funktionentafeln mit Formeln und Kurven von E. JAHNKE und F. EMDE (TEUBNER, Leipzig 1909, 8 RM.), sowie (insbesondere in der chem. Kinetik) die Tafeln abgeleiteter Exponentialfunktionen von W. LASH MILLER und T. R. ROSEBRUGH (University of Toronto Studies Nr. 43, 1904).

[3]) Bequemer ist es, den Strich in die Gelatineschicht z. B. einer ausfixierten oder vollständig abgeschwächten photographischen Platte zu ritzen. Etwas weniger brauchbar (wegen Verziehung) sind als durchsichtige Träger nicht zu dünne Platten aus Cellon oder Celluloid und steifes Pauspapier. Auch Roßhaar, sehr dünner, weicher Draht oder Faden sind in gespanntem Zustand brauchbar.

eingetragene Punktreihe legt. Unter Berücksichtigung des Seite 31 und 32 Gesagten bringt man die gerade Linie zu möglichst guter Anpassung an die Punktreihe. Wenn die Lage der Geraden etwa durch Feststellung der Koordinaten zweier ihrer Punkte festgelegt ist, läßt sich mit leichter Mühe $A\ (= y_{x=0})$ und $B\ \left(= \frac{y-A}{x}\right)$ durch Abzählen der Millimeter bestimmen. Natürlich wird man, um Platz zu sparen, nötigenfalls wieder alle x- und y-Werte je um einen konstanten Betrag verkleinern.

Wenn die Gerade durch keinen bestimmten Punkt (z. B. den Koordinatennullpunkt) gehen muß, legt man die Gerade durch den „Schwerpunkt" der Punktreihe. Die Koordinaten η, ξ des Schwerpunktes werden rechnerisch als die Mittelwerte aller x- bzw. y-Koordinaten aus den Formeln

$$\xi = \frac{\Sigma x}{n} \text{ und } \eta = \frac{\Sigma y}{n}$$

ermittelt (n = Zahl der Punkte).

Fig. 8. Einpassen einer Punktreihe in einen Parabelfächer

2. $y = A + Bx + Cx^2$ (Parabel). Erstes Verfahren. Man zeichnet auf Koordinatenpapier eine Schar von Parabeln $\eta = \gamma\xi^2$ mit verschiedenen Werten von γ (2; 1; 0.5; 0.2 usw.) und überträgt die Reihe der Punkte x, y (oder besser Rechtecke, nach Seite 31) sowie die Richtung der Koordinatenachsen auf ein Stück Pauspapier. Die Punkte werden nach Seite 33 durch eine kontinuierliche Kurve verbunden; hierauf legt man das Pauspapier auf das Parabelsystem so, daß die beiden Koordinatensysteme vollkommen parallel sind, und verschiebt das Pauspapier parallel zu sich selbst, also ohne Drehung, so lange, bis die Punktreihe möglichst gut in den Parabelfächer hineinpaßt. Sollte die Punktreihe sich keiner der ausgezogenen Parabeln anschmiegen, sondern zwischen zweien liegen, so kann man den Wert von γ entweder nach Augenmaß interpolieren, oder indem man an mehreren Stellen die Vertikalentfernungen bis zu den benachbarten Parabeln mißt. Unter Umständen zeichnet man noch einige Parabeln mit entsprechenden Zwischenwerten von γ. Auf dem Pauspapier wird noch die Lage des

Parabelscheitelpunkts markiert und in das ursprüngliche Koordinatensystem übertragen. Nach den bekannten Lehrsätzen der analytischen Geometrie[1]) unter Berücksichtigung des Maßstabes von x und y erhält man dann leicht die Konstanten A, B, C.

Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Zahlenbeispiel Seite 30 ist in Fig. 8 dargestellt. Es ergibt sich:

$$\xi = x - 17{,}0; \quad \eta = y - 1{,}2250; \quad \gamma = 1{,}60 \cdot 10^{-5}$$

und hieraus

$$y = 1{,}2296 - 5{,}44 \cdot 10^{-4}\, x + 1{,}6 \cdot 10^{-5}\, x^2.$$

Dieses Verfahren ist manchmal zu umständlich, bei komplizierten Gleichungen und starker Streuung der Punkte dagegen häufig das allein anwendbare.

3. $y = A + Bx + Cx^2$ (Parabel). Zweites Verfahren. Man subtrahiert von sämtlichen x-Werten den Wert x_1 und von sämtlichen y-Werten den Wert y_1. Geometrisch bedeutet das, daß der Anfangspunkt des Koordinatensystems in den Punkt $x_1 y_1$ verlegt wird[1]). Die neuen Koordinaten, die ξ, η bezeichnet werden sollen, sind durch eine Gleichung $\eta = \alpha + \beta\xi + C\xi^2$ verbunden, worin α eine sehr kleine Größe ist. (Denn es ist $\alpha = A + Bx_1 + Cx_1^2 - y_1$; ferner ist $\beta = 2Cx_1 + B$). Man trägt $\eta - \alpha$ $\left(\text{oder rechnerisch bequemer } \frac{\eta}{\xi} - \frac{\alpha}{\xi}\right)$ über ξ für verschiedene Werte von α in ein Koordinatennetz ein. Für den richtig gewählten Wert von α sollte diese Punktreihe eine Gerade sein, denn es ist:

Mittels der Glasplatte mit eingeritzter Geraden sucht man den besten Wert von α aus, ermittelt nach (1) β und C und berechnet hieraus B. Man zeichnet dann die Parabel $y = Bx + Cx^2$ auf Millimeterpapier, andererseits die experimentelle Punktreihe nebst ihren Koordinatenachsen auf Pauspapier. Dieses verschiebt man abszissenrichtig parallel mit sich in der Ordinatenrichtung auf der Parabel bis zur besten Anschmiegung der Punkte an die Parabel. Der Wert von A läßt sich dann direkt ablesen.

Nach diesem Verfahren ist für das Zahlenbeispiel die Formel gefunden:

$$\alpha \approx 2 \cdot 10^{-4}; \beta \approx 9{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ und } y = 1{,}2307 - 5{,}77 \cdot 10^{-4}\, x + 1{,}60 \cdot 10^{-5} x^2.$$

Vgl. die S. 18 und 19 empfohlenen Lehrbücher.

In Fig. 9 ist die entsprechende Kurve graphisch dargestellt und bis $x = 0$ und $x = 100$ extrapoliert.

4. $y = A + Bx + Cx^2$ (Parabel). Drittes Verfahren. Man trägt die Neigung der Sehnen $\frac{y_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}}$ als Funktion der mittleren Abszisse oder die Neigung der Tangenten als Funktion der Abszisse des Berührungspunktes in Koordinatenpapier ein und legt nach (1) durch die Punktreihe die beste Gerade $\eta = \beta + \gamma x$. Hieraus ergibt sich $B = \beta$ und $C = \gamma/2$. Den Wert von A findet man wie bei 3. beschrieben und erhält auf diese Weise

$$y = 1{,}2320 - 6{,}6$$
$$+ 1{,}67 \cdot 10^{-}\, x\,.$$

Fig. 9. Punktreihe angepaßt an Parabel nach Verfahren 3

5. $y = A + Bx^C$ (Parabel C-ter Ordnung). Die Gleichung läßt sich in die Gestalt $\log (y - A) = \log B + C \log x$ bringen. Setzt man η für $\log (y - A)$ und ξ für $\log x$, so hat man die unter (1) behandelte Form einer geraden Linie: $\eta = (\log B) + C\xi$. Man sucht durch graphische Extrapolation einen angenäherten Wert von A und zeichnet mit verschiedenen benachbarten A-Werten eine Schar von Punktreihen, in denen $\log (y - A)$ die Ordinaten, $\log x$ die Abszissen sind. Man sucht dann nach (1) die beste Gerade, welche die Punkte verbindet, und liest mit leichter Mühe $\log B$ und C ab. Man beachte beim Anpassen der Geraden, daß für kleine Werte von $(y - A)$ die Abweichungen des Logarithmus (im allgemeinen) viel größer sein dürfen als für große. Es wird daher zweckmäßig sein, diesen Umstand durch die Größe der Fehlerstrecke zu berücksichtigen, oder zu allen y-Werten einen konstanten Betrag hinzuzuaddieren.

Berechnet man nach diesem Verfahren die Zahlen des Beispiels Seite 30, so findet man, daß sie recht gut durch die Formel

$$y = 1{,}2243 + 4{,}61 \cdot 10^{-7}\, x^{2{,}70}$$

dargestellt werden. In Fig. 10 ist diese Funktion graphisch dargestellt und wieder bis $x = 0$ und $x = 100$ verlängert. Ein Vergleich der Fig. 9

und 10 zeigt, daß ein und dieselbe Punktreihe durch ziemlich verschiedene Funktionen dargestellt werden kann; man sieht aber auch, wie verschieden die Resultate einer Extrapolation, d. h. einer Verlängerung der Kurve über das direkt gemessene Gebiet hinaus, sein können.

Wenn große Genauigkeit angestrebt wird, wird man zu einer rechnerischen Kontrolle der graphischen Interpolation greifen. Man bestimmt die Abweichungen im Sinne der Ausführungen Seite 32 und verändert die Konstanten nacheinander so lange, bis die Summe der Quadrate der Abweichungen einen möglichst kleinen Wert hat.

Fig. 10. Punktreihe angepaßt an Parabel höherer Ordnung nach Verfahren 5

Bestimmung unbekannter Konstanten durch Rechnung. Rechnerische Interpolation. Das rein rechnerische Verfahren, um die Konstanten A, B . . . in der Gleichung $y = \varphi(x, A, B \ldots)$ zu bestimmen und damit die Möglichkeit zur Interpolation der Zwischenwerte von x, y zu gewinnen, gründet sich auf folgende Überlegung.

Die Gestalt der Funktion φ sei bekannt resp. sei probeweise angesetzt. Liegen dann n Wertepaare x, y experimentell vor, so erhält man durch Einsetzen in die obige Funktion n unabhängige Gleichungen, in denen $x_1 y_1$; $x_2 y_2$ usw. die Rolle bekannter Koeffizienten, $A, B, C \ldots$ die Rolle der zu bestimmenden Unbekannten haben. Wenn m Unbekannte zu bestimmen sind, genügen m Gleichungen, die übrigen $n - m$ sind überzählig. Um die wahrscheinlichsten Werte von $A, B \ldots$ zu erhalten, führt man sämtliche möglichen Kombinationen zu m zwischen den n Gleichungen aus und erhält je $\frac{n \cdot (n-1) \ldots (n+1-m)}{1 \cdot 2 \ldots m}$ Werte für $A, B, C \ldots$ Aus diesen werden unter Berücksichtigung der wahrscheinlichen Fehler und der Gewichte nach Seite 7 und 24 die Mittelwerte von $A, B \ldots$ berechnet.

Es ist leicht auch ohne Rechnung zu ersehen, daß Kombinationen aus nahe benachbarten Wertepaaren ein geringeres Gewicht haben müssen,

als solche aus weit auseinanderstehenden. Man wird daher häufig besser tun, dicht benachbarte Messungspaare durch Interpolation zu einem einzigen Wertepaar von x und y zu vereinigen und so die Zahl der Gleichungen zu verringern.

In den Fällen, wo die Gestalt der Funktion φ nur probeweise angesetzt wurde, oder wo es sich gerade um die experimentelle Prüfung der theoretisch vermuteten Beziehung φ handelt, wird man zweckmäßig anders verfahren. Sollen z. B. 3 Konstanten ($m = 3$) bestimmt werden, so wird man nacheinander die Wertepaare 1, 2, 3; 2, 3, 4; 3, 4, 5 usw. zur Berechnung benutzen. Schwanken die so gefundenen Werte von A, B und C unregelmäßig um Mittelwerte, so ist die vermutete Beziehung innerhalb der Versuchsfehler anwendbar. Zeigt sich dagegen ein „Gang“, so ist dies ein Zeichen, daß die vermutete Gestalt von φ nicht streng gültig ist.

Häufig ist der Einfluß einer oder einiger Konstanten auf y viel geringer als der der übrigen. Es genügt dann häufig, für diese wenig einflußreichen zunächst leicht zu findende Annäherungswerte zu setzen und die Rechnung nur in bezug auf die übrigen durchzuführen.

Wenn angenäherte Werte der Konstanten bekannt sind, vereinfacht sich die Rechnung bedeutend. Man ändert die Konstanten einzeln um geringe Beträge und untersucht, ob die Summe der Quadrate der Abweichungen (im Sinne der Ausführungen Seite 32) zu- oder abnimmt. Diese Summe soll möglichst klein sein (Näheres in den Seite 5 zitierten Werken).

In gewissen Fällen lassen sich die Konstanten durch geschlossene Formeln ausdrücken.

Konstantenberechnung in geschlossener Form. Lineare Abhängigkeit. Die angenommene Beziehung hat die Gestalt $y = A + Bx$, entspricht also einer geraden Linie. Die wahrscheinlichste Gerade führt — falls keine anderweitigen Bedingungen vorgeschrieben sind, durch den „Schwerpunkt“ aller n gleichschwer gedachter Punkte. Die Koordinaten ξ und η des Schwerpunktes sind die Mittelwerte aller x- bzw. y-Werte, also: $\xi = \frac{\Sigma x}{n}$ und

Es ist sehr zweckmäßig, neue Koordinaten X und Y einzuführen, die vom Schwerpunkt gezählt werden: $X = x - \xi$ und $Y = y - \eta$; es gilt natürlich: $Y = BX$.

Zahlenbeispiel: Es seien folgende n ($= 10$) Wertepaare (x, y) experimentell gefunden: (1,3 2,3); (2,2 2,9); (3,0 3,0); (4,0 2,6); (4,5 4,7); (5,4 5,6); (6,1 4,3); (6,7 7,0); (7,5 7,4); (8,3 6,2). Hieraus ergeben sich die Koordinaten des Schwerpunktes: $\xi = + 4{,}9$ und $\eta = + 4{,}6$, und hieraus

folgende zusammengehörige auf den Schwerpunkt bezogene Wertepaare für $X = x - 4{,}9$ und $Y = y - 4{,}6$. $(-3{,}6 \ -2{,}3)$; $(-2{,}7 \ -1{,}7)$; $(-1{,}9 \ -1{,}6)$; $(-0{,}9 - 2{,}0)$; $(-0{,}4 + 0{,}1)$; $(+0{,}5 + 1{,}0)$; $(+1{,}2 - 0{,}3)$; $(+1{,}8 + 2{,}4)$; $(+2{,}6 + 2{,}8)$; $(+3{,}4 + 1{,}6)$.

Hieraus für spätere Berechnungen: $\Sigma XY = +34{,}85$; $\Sigma XX = 48{,}08$[1]; $\Sigma YY = 32{,}00$[1]). In Fig. 11 sind sowohl die x-, y-, wie die X-, Y-Werte, wie der Schwerpunkt S eingetragen.

Die Neigung B (d. h. der tang des Winkels γ der Geraden gegen die X-Achse) wird beeinflußt durch die relative Genauigkeit, mit der die X- bzw. Y-Werte bestimmt werden können.

Erster Fall. In den Maßeinheiten, in denen X und Y ausgedrückt werden, seien im ganzen Verlauf der Kurve die X-Werte mit einem erheblich (d. h. mindestens 4 mal) geringeren „Fehler" gemessen als die Y-Werte. Es wird also angenommen, daß die Streuung der Punkte um die Gerade nur von der Ungenauigkeit der Y-Werte stammt[2]). Die Anpassung der durch den Schwerpunkt gehenden Geraden muß daher in vertikaler Richtung erfolgen (vgl. Seite 31).

Fig. 11. Die wahrscheinlichste Gerade durch einen Punkthaufen geht durch seinen „Schwerpunkt" S. Die Anpassungsrichtung, sowie die Neigung B gegen die Abszissenachse hängen vom Verhältnis der Präzisionen der X- und Y-Werte ab. Eingetragen sind die beiden äußersten Geraden

Die Ausgleichsrechnung ergibt für diesen Fall als wahrscheinlichsten Wert der Neigung $_{\uparrow}B$ in der Gleichung $Y = {_{\uparrow}B} \cdot X$ den Ausdruck:

$$_{\uparrow}B = \frac{\Sigma XY}{\Sigma XX} \text{ (im Zahlenbeispiel und in Fig. 11: } _{\uparrow}B = \frac{34{,}85}{48{,}08} = 0{,}725).$$

[1]) Um jegliches Mißverständnis zu vermeiden, schreibt man statt ΣX^2 und ΣY^2 nach GAUSS ΣXX und ΣYY.

[2]) Das Vorliegen dieses Falles wird in der Ausgleichsrechnung häufig stillschweigend vorausgesetzt. Vgl. dagegen z. B. Fußnote zu § 3. bei KOHLRAUSCH, Lehrb. der prakt. Physik.

Zweiter Fall. Der Fehler eines Y-Wertes sei mindestens 4mal kleiner als der Fehler eines X-Wertes. Die Anpassung muß in horizontaler Richtung erfolgen (vgl. Seite 31) und es gilt:

$$\underset{\rightarrow}{B} = \frac{\Sigma YY}{\Sigma YX} \text{ (im Zahlenbeispiel und Figur 11: } \underset{\rightarrow}{B} = \frac{32{,}00}{48{,}08} = 0{,}919\text{)}$$

Dritter — allgemeiner — Fall. Wenn weder die X- noch die Y-Werte relativ fehlerfrei angenommen werden können, erfolgt die Anpassung in einer Zwischenrichtung in Abhängigkeit vom Verhältnis V der mittleren Fehler $(m.f.)_y$ und $(m.f.)_x$ einer Einzelbestimmung von Y bzw. X. Nimmt man an, daß $V = \frac{(m.f.)_y}{(m.f.)_x}$ im ganzen Meßbereich konstant ist, setzt man ferner zur Abkürzung $L = \frac{\Sigma XY}{V^2 \Sigma XX - \Sigma YY}$, so findet man B nach H. S. UHLER[1]) entweder aus:

$$B = \frac{\pm\sqrt{1 + 4 V^2 L^2} - 1}{2L},$$

oder aus

$$B = V \operatorname{tang} U \text{ und } \operatorname{tang} 2\,U = 2\,VL.$$

Die Wahl des Vorzeichens vor der Wurzel bzw. des Quadranten für U hat so zu erfolgen, daß B und ΣXY das gleiche Vorzeichen haben.

Das Fehlerverhältnis V braucht nur angenähert bekannt zu sein, da sich B nur langsam mit V ändert. Im Zahlenbeispiel ist z. B. für

$V \approx$	$^1/_{10}$	$^1/_4$	$^1/_2$	1	2	4	10
$B \approx$	0,92	0,90	0,86	0,84	0,75	0,74	0,73

Für $V = \infty$ bzw. $V = 0$ gehen die Formeln in die unter „erster Fall" bzw. „zweiter Fall" besprochenen Grenzformeln über.

Mittlerer Fehler von B und Streuung. Wenn n die Zahl der Wertepaare ist, so ergibt sich der mittlere Fehler von B aus der Formel:

$$(M.F.)_B = \sqrt{\frac{B^2 - 2B\frac{\Sigma XY}{\Sigma XX} + \frac{\Sigma YY}{\Sigma XX}}{\frac{n\,(n-1)}{2} - 1}}$$

Je größer die Streuung der Punkte um die Gerade ist, um so größer ist der mittlere Fehler von B. Im Zahlenbeispiel hat der mittlere Fehler

[1]) J. opt. Soc. Amer. 7, 1043. 1923. Hier auch kompliziertere Fälle. Vgl. auch N. CAMPBELL, Phil. Mag. 39 u. 40. 1920.

von $\uparrow B$ den Betrag $\pm$ 0,057; von $\underset{\rightarrow}{B}$ den Betrag $\pm$ 0,063. Der Wert von B ist deshalb höchstens mit 2 Dezimalen zu schreiben.

Korrelationskoeffizient und Streuung. Je kleiner die Streuung der Punkte um die Linie, sowohl in horizontaler, wie vertikaler Richtung ist, um so mehr nähern sich beide Grenzneigungen $\uparrow B$ und $\underset{\rightarrow}{B}$. Das Verhältnis $\frac{\uparrow B}{\underset{\rightarrow}{B}}$ (das stets positiv und kleiner als 1 ist), oder dessen Quadratwurzel

$$\pm\sqrt{\frac{\uparrow B}{\underset{\rightarrow}{B}}} = \frac{\Sigma X Y}{\sqrt{\Sigma X X}\sqrt{\Sigma Y Y}} = Kkf$$

kann daher als Maß für das Gegenteil der Streuung, also für die Stärke („Strammheit") der gegenseitigen Abhängigkeit („Korrelation") beider Veränderlichen X und Y dienen. Diese Beziehung, die „Korrelationskoeffizient" (abgekürzt: *Kkf*) bezeichnet wird, dient insbesondere in der biologischen (und meteorologischen) Statistik zur Feststellung, ob innerhalb eines hinreichend großen Beobachtungsmaterials zwischen zwei meßbaren Eigenschaften X und Y überhaupt bzw. mit welchem Grade von Ausgesprochenheit („Korrelationskoeffizient") eine (zunächst lineare) Beziehung („Korrelation") besteht. „$Kkf = 0$" bedeutet, daß X und Y voneinander unabhängig sind, während „$Kkf = \pm 1$" bedeutet, daß zwischen X und Y eine sehr ausgesprochene eindeutige Abhängigkeit besteht[1]). Im Zahlenbeispiel gilt: $Kkf = +0{,}89$.

Angenäherte Berechnung von B und $(M. F.)_B$. Wenn die Horizontal- und Vertikalstreuung nicht zu stark ist ($|Kkf| > 0{,}7$) und die Zahl der Wertepaare nicht zu groß ist $\left(n < \frac{20}{1 - |Kkf|}\right)$, kann B innerhalb des mittleren Fehlers nach der angenäherten Formel berechnet werden

$$B = \sqrt{\frac{(\Sigma YY)^2 + V^2 (\Sigma XY)^2}{(\Sigma XY)^2 + V^2 (\Sigma XX)^2}}$$

---

[1]) Näheres etwa bei F. Baur, Korrelationsrechnung (Teubner, 1,2 RM.) oder P. Riebesell, Biometrik und Variationsstatistik (in der gleichen Lieferung wie G. Polya, Anm. S. 5). Hier Beispiele von „Korrelationstabellen" für diskontinuierlich und kontinuierlich veränderliche Variable. Siehe auch P. Lorenz (gleiche Anm.).

Dem Interessierten wird empfohlen, an willkürlichen Punkthaufen, insbesondere auch solchen mit bevorzugter Ausdehnung in vertikaler oder horizontaler Richtung (d. h. X und Y praktisch unabhängig voneinander), durch Ausrechnen von $\uparrow B$, $\underset{\rightarrow}{B}$ und des *Kkf* sich die Eigenschaften dieser Größen experimentell klar zu machen.

Diese Formel stimmt für $V = 0$, $V = \infty$ und einen Zwischenwert mit der richtigen Formel überein.

Wenn über V gar nichts bekannt ist, nimmt man für B am einfachsten das geometrische Mittel der Grenzwerte $_{\uparrow}B$ und B, setzt also:

$$B \approx \sqrt{\frac{\Sigma YY}{\Sigma XX}} \text{ und daher } (M.F.)_B \approx B \cdot 2 \sqrt{\frac{1}{-}} \qquad \Sigma XY \quad \Sigma Y\overline{Y}$$

$$\approx B \cdot 2 \sqrt{\frac{1 - |Kkf|}{n \cdot (n-1) - 2}}$$

(Im Zahlenbeispiel würde sich ergeben $B = 0{,}82 \pm 7{,}1\%$).

Berechnung von A. Aus der Neigung B und den Koordinaten ξ, η eines festen Punktes, durch den die Gerade gehen muß (z. B. des Schwerpunktes, falls keine anderweitigen Bedingungen gestellt sind), läßt sich die Konstante A und ihr mittlerer Fehler nach den Regeln der analytischen Geometrie[1]) berechnen.

Es ist: $\pm (M.F.)_A = [\eta - \xi B] \mp \xi (M.F.)_B$.

Konstantenberechnung bei quadratischer Abhängigkeit. $y = A + Bx + Cx^2$. Nur wenn x viel genauer als y bestimmt ist, lassen sich die Konstanten in geschlossener Form berechnen. Um die recht umständlichen Rechnungen zu vereinfachen, verlegt man wieder den Koordinatenanfang in den Schwerpunkt sämtlicher n-Punkte. Die Koordinaten des Schwerpunktes sind $\xi = \frac{\Sigma x}{n}$ und $\eta = \frac{\Sigma y}{n}$, so daß für die neuen Koordinaten X, Y gilt: $X = x - \xi$ und $Y = y - \eta$.

A, B und C ergeben sich dann aus folgenden Gleichungen ersten Grades:

$$\left.\begin{array}{l} -n\alpha - C\Sigma X^2 = 0 \\ -\beta\Sigma X^2 - C\Sigma X^3 = 0 \\ \alpha\Sigma X^2 - \beta\Sigma X^3 - C\Sigma X^4 = 0 \end{array}\right\} \text{hieraus } \alpha, \beta \text{ und } C$$

Korrektionen. Die erkannten systematischen Fehler der Methode und der Apparate werden durch Anbringen von Korrektionen berücksichtigt.

Die Berücksichtigung aller erkannten systematischen Fehlerquellen ist häufig eine sehr zeitraubende und mühsame Arbeit, die nur dort am Platze ist, wo große Genauigkeit angestrebt wird. Andererseits kann die Unterlassung der wichtigsten Korrektionen zu Abweichungen im Resultat führen, die die zufälligen Fehler des Resultats überschreiten resp. der angestrebten

[1]) Vgl. die Seite 18 und 19 erwähnten Werke.

Genauigkeit nicht entsprechen. Im allgemeinen wird man daher alle die Korrektionen anbringen, deren Einfluß auf das Resultat (nach Seite 17ff.) berechnet) gleich oder größer als etwa $^1/_5$ des zufälligen Fehlers ist.

Über das Auffinden und Eliminieren der systematischen Fehler der Methode ist bereits Seite 17 und 25 Verschiedenes gesagt. Insbesondere die S. 22 u. 23 erwähnten Verfahren, um den Einfluß selbst unbekannter systematischer Fehler durch „Parallelversuche“ an gut bekannten und definierten Objekten zu verringern, wird man häufig anwenden können, wie das bei der Beschreibung der einzelnen Meßverfahren wiederholt gezeigt werden wird. Die Meßmethoden sind dann „Differenz“- oder „Relativ“-Methoden.

Das Verfahren, um die Teilungsfehler eines Meßinstrumentes zu bestimmen („Eichung“ oder „Kalibrierung“), besteht im allgemeinen darin daß ein Objekt, dessen Unveränderlichkeit in bezug auf die gemessene Größe sicher ist (oder dessen Veränderlichkeit man genau kennt), an verschiedenen Stellen des geteilten Instruments gemessen wird; die Abweichungen dieser verschiedenen Messungen voneinander geben den Betrag der Fehler zu erkennen.

Der systematische Plan einer Korrektionsuntersuchung ist je nach dem Falle verschieden; die Aufgabe ist dabei stets, mit einem Minimum von Arbeit ein Maximum von Genauigkeit zu erreichen. Einzelne typische Fälle werden später ausführlich geschildert werden.

Bei Instrumenten, bei denen durch Zusammenfügung einzelner individueller Stücke der Meßbetrag erreicht wird (Gewichtssätze, Widerstandssätze u. dgl.), handelt es sich um eine begrenzte Anzahl von Verbesserungen, nämlich um so viele, als Stücke vorhanden sind. In diesem Falle wird der Plan so entworfen, daß experimentell so viele unabhängige Gleichungen zwischen den Stücken (nämlich $n - 1$, wenn n die Anzahl der Stücke ist) erlangt werden, als zur Ermittlung der Beziehung zwischen den Stücken erforderlich sind. Ist weiter keine Beziehung (z. B. eine Normaleinheit) gegeben, so setzt man ein beliebiges Stück, wohl auch die Summe sämtlicher Stücke, gleich dem Nominalwert und berechnet dann mittels der experimentellen Feststellungen den wahren Wert jedes einzelnen Stückes; der Unterschied: wahrer Wert minus Nominalwert gibt dann die Korrektion des Stückes, d. h. die Größe, die zu dem Nominalwert gefügt werden muß, um den wahren Wert zu ergeben. Ist eine Normaleinheit gegeben, so stellt man durch einen weiteren Versuch das Verhältnis zwischen ihr und dem nominell gleichen Stück fest und bezieht hierauf die übrige Rechnung.

Wenn die Möglichkeit nicht gegeben ist, die Meßgröße aus Stücken zusammenzufügen, so muß das Instrument fortlaufend geteilt sein und

zwar ist, ganz besondere Umstände ausgenommen, die Teilung stets in gleichen Abständen zu bewirken. Die Korrektur kann sich dann nicht auf jedes einzelne Intervall erstrecken. Man faßt vielmehr eine größere Anzahl von Intervallen, 10, 50, 100, zu einer Einheit zusammen und ermittelt für diese auf ähnliche Weise die Korrektionen. Das weitere Verfahren beruht auf der Voraussetzung, daß die Fehler sich langsam und stetig ändern. Bestimmt man daher für eine gewisse Anzahl von Stellen der Teilung die Fehler, d. h. die Abweichung vom Sollwert, so ist man berechtigt, die Fehler für die zwischenliegenden Stellen unter der Voraussetzung zu schätzen, daß sie sich den gemessenen stetig anschließen, d. h. sie zu interpolieren. Diese Voraussetzung ist von Fall zu Fall zu prüfen.

Je nach dem relativen Betrage der Fehler wird man die Interpolation mehr oder weniger eingehend durchführen. Sind die Abweichungen sehr gering und sehr regelmäßig, so kann man annehmen, daß zwischen den untersuchten Punkten der Fehler sich linear ändern wird. Ist im Punkt a der Fehler gleich α und im Punkt b gleich β, so ist für einen zwischenliegenden Punkt c der Fehler γ gegeben, indem man einen Wert zwischen α und β sucht, dessen Abstände von α und β sich ebenso verhalten wie die Abstände des Punktes c von a und b. Hat also ein Thermometer bei 10° den Fehler + 0.23 und bei 20° den Fehler + 0.11, so hat es bei 13° den Fehler + 0.19.

Diese einfache Proportionsrechnung muß in Fällen, wo der Fehler beträchtlicher ist oder genauer berechnet werden soll, durch eine etwas wahrscheinlichere Annahme ersetzt werden, indem man eine Funktion sucht, welche die Fehler stetig darstellt und eine Berechnung der Zwischenwerte gestattet. Hier ist es bei weitem am zweckmäßigsten, nicht rechnend, sondern zeichnend diese Funktion zu entwerfen und der Zeichnung die interpolierten Werte zu entnehmen.

Man macht gegen dieses Verfahren häufig den Einwand, es sei willkürlich. Doch sind die bei rechnerischer Interpolation gemachten Annahmen (ohne welche überhaupt keine Interpolation möglich ist), wie z. B. die Annahme, daß drei aufeinanderfolgende Punkte in einer Parabel liegen, ebenso willkürlich, und das Zeichenverfahren hat daneben den sehr großen Vorteil der Schnelligkeit und Übersichtlichkeit.

Benutzung der Korrektionen. Hat man die Korrektionen einer Teilung ermittelt, so ist jeder Ablesung an derselben der Wert der Korrektion an der fraglichen Stelle unter Berücksichtigung des Zeichens hinzuzufügen. Das Zeichen wird so gewählt, daß die Hinzufügung der Korrektion zur Ablesung am Instrument den richtigen Wert ergibt. Sind die abgelesenen

Strecken z. B. kleiner als die wahren Entfernungen, so ist die Korrektion positiv zu notieren und umgekehrt.

Haben die Korrektionen kleine Werte, so ist es am besten, sie, wenn es sonst angeht, unmittelbar an den zugehörigen Stellen der Teilung zu notieren. Andernfalls schreibt man sie auf einen geeigneten Streifen Papier oder dünner Pappe, welchen man neben dem Instrument so anbringt, daß neben jeder Stelle die zugehörige Korrektion zu finden ist. So lege man z. B., wenn eine Bürette korrigiert ist, sie auf den Tisch, daneben einen 2 cm breiten Streifen aus starkem Papier von der Länge der Bürette, und schreibe neben jedem Kubikzentimeterstrich die Korrektion auf das Papier. Beim Gebrauch der Bürette hängt der Streifen in richtiger Lage daneben und jede Ablesung wird, bevor man sie niederschreibt, durch Anbringung der Korrektion auf den richtigen Wert reduziert. Will man sich gegen etwaige Versehen schützen, so kann man zur Sicherheit die unmittelbare Ablesung und daneben den korrigierten Wert hinschreiben und hat dann die Möglichkeit späterer Kontrolle. Bei besonders wichtigen Messungen wird man diese Vorsicht beobachten, bei laufender Arbeit wird sie wohl meist entbehrlich sein.

Muß größere Sorgfalt auf die Korrektion verwendet werden, so notiert man die rohen Ablesungen und führt die Korrektionsrechnung am besten mit Hilfe der Kurve durch.

Mehrfache Korrektionen. Wenn ein Nullpunkt in der Bezifferung des Instruments vorhanden ist, der im übrigen willkürlich ist (wie z. B. an einem Maßstabe oder einer Kreisteilung), so setzt man den Fehler des Nullpunktes gleich Null und bezieht alle Abweichungen auf diese Voraussetzung. In manchen Fällen, z. B. bei Thermometern, sind dagegen Anfangs- und Endpunkt anderweitig bestimmt. Gewöhnlich zerfällt dann die Ausführung der Korrektion in zwei Teile. Man bestimmt zunächst die Teilungsfehler mit Bezug auf den Nullpunkt und sodann den absoluten Fehler des Nullpunktes; letzterer wird den erstgefundenen Fehlern mit Rücksicht auf das Zeichen hinzugefügt.

Fig. 12. Korrektionskurve mit Nullpunktskorrektion

In anderen Fällen ist der Nullpunkt willkürlich, dagegen wird der Endpunkt anderweitig bestimmt. Dann müssen allen zwischenliegenden Korrektionen Werte hinzugefügt werden, welche proportional dem Abstande vom Nullpunkt zunehmen und entsprechende Bruchteile der Endkorrektion sind.

Haben endlich Anfangs- und Endpunkt beide noch besondere Korrektionen zu erfahren, so müssen beide eben angegebenen Ergänzungen gleichzeitig ausgeführt werden, d. h. es muß zu jedem Wert die Korrektion des Nullpunktes plus einem dem Abstande von diesem proportionalen Bruchteil des Unterschiedes zwischen der Korrektion des Anfangs- und Endpunktes hinzugefügt werden.

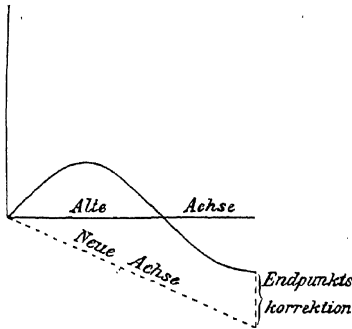



Fig. 13. Korrektionskurve mit Endpunktskorrektion

Bei der graphischen Interpolation der Korrektionskurve stellen sich diese Zusätze als Änderungen der Abszissenachse dar. Im ersten Falle wird sie parallel sich selbst um ein Stück verlegt (Fig. 12), im zweiten um den Anfangspunkt so gedreht, daß ihr Endpunkt auf den entsprechenden Wert fällt (Fig. 13), im dritten Falle tritt Verlegung und Drehung gleichzeitig ein (Fig. 14).

Da die Ablesung der Korrektionen von der neuen Abszissenachse aus unbequem ist, indem man Summen aus je zwei einzeln abzulesenden Anteilen bilden muß, so ist es weit zweckmäßiger, erst die neue Abszissenachse zu bestimmen und die Fehler alsdann in bezug auf diese einzutragen; die endgültigen Korrektionen sind dann von der gewöhnlichen Nullachse aus abzulesen. Die Fig. 12 bis 14 nehmen dann die Gestalt der Fig. 15 bis 17 an.

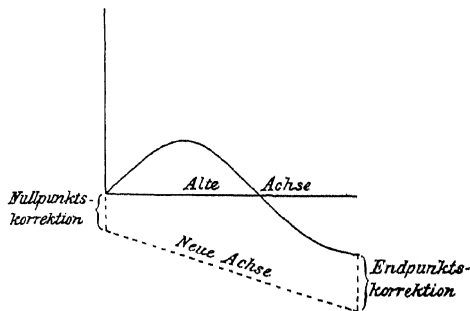



Fig. 14. Korrektionskurve mit Null- und Endpunktskorrektion

Man erledigt auf diese Weise die Summierung beider Korrektionengruppen ein für allemal.

Regeln für das Zahlenrechnen[1]). Rechnungen werden im allgemeinen mit einer Stelle mehr durchgeführt, als die Genauigkeit der Messungen

[1]) Über Kunstgriffe beim Zahlenrechnen vgl. F. ROGEL, Das Rechnen mit Vorteil; A. WITTING, Abgekürztes Rechnen (je 1,2 RM.); J. BOJKO, Lehrbuch der Rechenvorteile (2 RM. Alle 3 Bücher bei TEUBNER).

ergibt. Bei Additionen und Subtraktionen sind die absoluten Werte der Fehler maßgebend, bei Multiplikationen und Divisionen die relativen. Der Fehler des Ergebnisses wird dabei von dem größten Fehler der an demselben beteiligten Summanden und Faktoren bestimmt. Sind z. B. zwei Strecken zusammenzusetzen, von denen eine zu 205,3 cm, die andere zu 0,2869 cm bekannt ist, so wird man die Summe nicht auf

$$\begin{array}{r} 205{,}3 \\ 0{,}2869 \\ \hline 205{,}5869 \end{array}$$

ausrechnen, sondern man darf nur für etwaige weitere Rechnungen 205,59 nehmen, oder als Ergebnis 205,6 schreiben, wenn nicht weiter gerechnet werden soll. Denn die Zahl der Stellen in einem experimentellen Ergebnis soll stets gleichzeitig die Grenze der Genauigkeit angeben, derart, daß die vorletzte Stelle als sicher, die letzte als unsicher gilt. Nur für ausgedehntere und besondere rechnerische Sorgfalt erfordernde Arbeiten nimmt man noch eine Stelle hinzu, kürzt aber das Resultat wie angegeben. (Vgl. Seite 4 und 14.)

Fig. 15. Addition der Teilungs- und Nullpunktskorrektionen

Fig. 16. Addition der Teilungs- und Endpunktskorrektionen

Einige Schwierigkeit macht die Kürzung der 5 in der letzten Stelle. Bei größeren Rechnungen ist es gut, wenn hierbei durchgehend irgendeine bestimmte Regel befolgt wird: entweder man betrachtet die 5 als größere Zahl und rundet nach oben ab (1,5; 2,5 . . . auf 2; 3 . . .) oder man rundet „auf Gerade" ab, d. h. 1,5 und 2,5 auf 2; 3,5 und 4,5 auf 4 usw.

Bei der Multiplikation und Division erlangt man auch keine größere relative Genauigkeit, als der am ungenauesten bestimmte Faktor besitzt. Es ist deshalb nur irreführend, in der gewöhnlichen Weise eine vollständige Multiplikation auszuführen, da man von dem Produkt doch nur höchstens die Hälfte der Ziffern brauchen kann. Ist beispielsweise der Radius r eines Kreises gleich 3,25 cm gefunden worden, so ist

Fig. 17. Addition aller Korrektionen

der Umfang desselben gleich $2r\pi$ oder gleich $2 \times 3{,}25 \times 3{,}14159$. Von diesen Faktoren sind 2 und 3,14159 fehlerfrei, da sie absolute Zahlenkoeffizienten sind, 3,25 wird nach der angegebenen Regel einen Fehler von einigen Einheiten der letzten Stelle, also von einigen Zehntelprozenten, haben. Somit wird das Produkt der drei Zahlen ebenfalls auf einige Zehntelprozent, also auf einige Einheiten der dritten geltenden Ziffer genau sein, und alle folgenden Ziffern sind überflüssig. Statt also das Produkt auf 20,420335 auszurechnen, wird man $\pi = 3{,}14$ nehmen und damit 20,4 berechnen; alles Weitere ist vom Übel. Allenfalls wird man, wie erwähnt, bei längeren Rechnungen eine Ziffer mehr, also 20,42 benutzen.

Bei der Anwendung von Logarithmen ergibt sich diese Rechnungsart von selbst, indem man die Logarithmen mit einer Stelle mehr benutzt als die ungenaueste Zahl geltende (s. w. u.) Ziffern enthält. Multipliziert man aber in gewöhnlicher Weise, so erlangt man zu viele Ziffern, deren überflüssige Berechnung man sich durch abgekürzte Multiplikation ersparen kann. Das gleiche gilt für die Division.

Haben wir z. B. einen Skalenausschlag am Galvanometer gleich 235,6 mm gefunden und wissen wir, daß ein Volt einen Ausschlag von 184,3 mm gibt, so kann die elektromotorische Kraft mit vier geltenden Ziffern berechnet werden. Die erforderliche Division wird dann folgendermaßen geführt:

	Gewöhnliche Rechnung
235,6|184,3 = 1,278	235,6|184,3 = 1,278
184,3	184,3
51,3	5130
36,9	3686
4,	14440
12,9	12901
1,5	15390
	14744
	646

wobei man bei den einzelnen Teildivisionen fortlaufend eine Ziffer des Divisors weniger benutzt, indem man in jedem Produkt die letzte Ziffer rechts nach dem im Kopfe berechneten folgenden Wert abrundet.

Ebenso wird die Multiplikation ausgeführt, wobei die Ziffern des Multiplikators von links nach rechts genommen werden, statt wie häufig umgekehrt. Ein Beispiel wird jede weitere Erläuterung entbehrlich machen.

	Gewöhnliche Rechnung
28,341	28,341
552,69	552,69
14170,5	14170,5
1417,1	1417,05
56,7	56,682
17,0	17,0046
2,5	2,55069
15663,8	15663,78729

Die Gewöhnung an diese Art des Rechnens kann nicht dringend genug empfohlen werden; die gewöhnliche Art muß als unwissenschaftlich bezeichnet werden.

Einige Achtsamkeit beanspruchen die Anfangsziffern bei der Bestimmung der *Zahl geltender Ziffern*. Das Resultat soll ebensoviele geltende Ziffern haben, wie der am wenigsten genau bestimmte Faktor, mit der Klausel, daß n-zifferige Zahlen, deren erste (von links) Ziffer 5 oder mehr beträgt, als $n+1$-zifferige Zahlen angenommen werden. Das gleiche gilt für das Resultat. Zum Beispiel $0{,}92 \times 8{,}315 = 7{,}6$ als definitives Ergebnis, $= 7{,}65$ für weitere Rechnungen; $8{,}6 \times 0{,}543 = 4{,}67$ resp. $4{,}670$.

Nullen vor dem Wert in echten Dezimalbrüchen werden nicht als geltende Ziffern gerechnet, 0,000038 hat nur zwei geltende Ziffern. Dagegen sind Nullen am Ende der Zahl hinzuzuschreiben, wenn sie sich bei der Rechnung oder Messung ergeben; die Zahl 3,200 besagt, daß der Wert auf einige Tausendstel bekannt ist, während 3,2 bedeutet, daß die Fehler einige Zehntel betragen können.

Erfahrungsgemäß irrt sich der Anfänger beim abgekürzten Rechnen häufig in der Zehnerpotenz, d. h. Stellung des Kommas. Wenn man jede Zahl in eine Potenz von 10 und eine Zahl zwischen 1 und 9,99 . . zerlegt, kann dieser Fehler leichter vermieden werden.

Angenähertes Rechnen. Zu raschen Überschlagsrechnungen kann folgende Regel häufig von Nutzen sein: Sind α und β Größen, welche klein gegenüber 1 sind, so gilt:

Je kleiner α und β sind, um so genauer ist die Regel erfüllt.

Einige häufig vorkommende Spezialfälle, die hier angeführt werden, ergeben Abweichungen von dem richtigen Werte, die 7% nicht überschreiten, wenn $|\alpha|$ und $|\beta|$ kleiner als 0,2 sind.

$$(1 \pm \alpha)^2 \approx 1 \pm 2\alpha \qquad \sqrt{1 \pm \alpha} \approx 1 \pm \tfrac{1}{2}\alpha \qquad \frac{1}{1 \pm \alpha} \approx 1 \mp \alpha$$

$$(1 \pm \alpha)(1 \pm \beta) \approx 1 \pm \alpha \pm \beta \qquad \frac{1}{(1 \pm \alpha)(1 \pm \beta)} \approx 1 \mp \alpha \mp \beta$$

$$\frac{1 \pm \alpha}{1 \pm \beta} \approx 1 \pm \alpha \mp \beta \qquad \sqrt{\frac{1 \pm \alpha}{1 \pm \beta}} = 1 \pm \frac{\alpha}{2} \mp \frac{\beta}{2}$$

$$(A \pm a)(B \pm b) \approx A \,.\, B\left(1 \pm \frac{a}{A} \pm \frac{b}{B}\right) \qquad \frac{A \pm a}{B \pm b} = \frac{A}{B}\left(1 \pm \frac{a}{A} \mp \frac{b}{B}\right)$$

(für $|a| < 0{,}2\,|A|$ und $|b| < 0{,}2\,|B|$)

$$\ln Z \approx 2\,\frac{Z-1}{Z+1} \qquad \log_{10} Z \approx 0{,}9\,\frac{Z-1}{Z+1}$$

(für Z zwischen 0,5 und 2)

$\log_{10}(1+\alpha) \approx 0{,}4\alpha$	$\log_{10}(1-\alpha) \approx -0{,}5\alpha$
$(\alpha = 0$ bis $0{,}25)$	$(\alpha = 0$ bis $0{,}3)$
$10^{+\alpha} \approx 1 + 3\alpha$	$10^{-\alpha} \approx 1 - 2\alpha$
$(\alpha = 0$ bis $0{,}25)$	$(\alpha = 0$ bis $0{,}2)$

Derartige Annäherungen kommen bei Korrektionsrechnungen sehr häufig vor. Man erkennt leicht, daß Korrektionen von Korrektionen im allgemeinen keinen merklichen Einfluß auf das Resultat haben. Daher gilt:

$$1 \pm \alpha(1 \pm \beta) \approx 1 \pm \alpha.$$

Auch für rasche angenäherte Multiplikation und Division anderer Zahlen können diese Regeln häufig mit Nutzen verwandt werden, wenn man die gegebenen Zahlen zunächst abrundet und dann in ein rationales Vielfaches von 10 und einem Rest zerlegt, den man als Bruchteil (am besten prozentischen Bruchteil) der Zahl ausdrückt.

Die beiden Zahlenbeispiele auf Seite 52 und 53 würden sich z. B. nach folgendem Schema erledigen:

$$\frac{235{,}6}{184{,}3} \approx \frac{236}{184} \approx \frac{200\,(+18\%)}{200\,(-\;\,8\%)} \approx 1\,(+26\%) \approx 1{,}26$$

oder auch

$$\frac{236}{184} \approx \frac{236\,(+8\%)}{184\,(+8\%)} \approx \frac{255}{200} \approx 1{,}27$$

$$28{,}341 \times 552{,}69 \approx 28{,}3 \times 553 \approx 30\,(-6\%) \times 500\,(+11\%) \approx 15000\,(+5\%) \approx 15750.$$

Oder
$$28{,}3 \times 553 \approx (28{,}3 + 6\%) \times (553 - 6\%) \approx 30 \times 520 \approx 15600.$$

Man merke sich ferner, daß eine $\begin{matrix}\text{Multiplikation}\\ \text{Division}\end{matrix}$ mit $\begin{matrix}5\\ 25\\ 125\\ 33\end{matrix}$ einer $\begin{matrix}\text{Division}\\ \text{Multiplikation}\end{matrix}$ mit $\begin{matrix}2\\ 4\\ 8\\ 3\end{matrix}$ und einer gleichzeitigen $\begin{matrix}\text{Multiplikation}\\ \text{Division}\end{matrix}$ mit $\begin{matrix}10\\ 100\\ 1000\\ 100\end{matrix}$ entspricht.

Logarithmisches Kopfrechnen kann häufig von Nutzen sein. Man merke sich die abgerundeten Numeri der 10 ersten einstelligen Logarithmen:

Log. = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Num. ≈ 1	1,25	1,6	2,0	2,5	3,2	4,0	5,0	6,4	0,8

Mit etwas Interpolation kann man dann schon recht komplizierte Rechnungen mit bemerkenswerter Genauigkeit ausführen.

Logarithmentafeln. Multiplikationen und Divisionen sind unaufhörlich wiederkehrende Arbeiten, deren schnelle und bequeme Ausführung eine Sache von einigem Belang ist.

Als erstes und allgemeinstes Hilfsmittel bieten sich hier die Logarithmentafeln dar, von denen man je nach der Genauigkeit der Werte vier- bis siebenstellige benutzen wird. Fast in allen Fällen sind vierstellige Logarithmen ausreichend, und man hat sich erst daran gewöhnt, die Rechnungen mit denselben im Kopf auszuführen, so gibt es kaum ein förderlicheres Hilfsmittel, da die ganze Tafel auf zwei Oktavseiten Platz findet und somit mit einem Blick übersehen werden kann.

Hat man viele Zahlen mit einem und demselben Faktor zu multiplizieren, so schreibt man sich zweckmäßig den Logarithmus dieses konstanten Faktors auf ein Stückchen Papier und legt ihn in der Tafel über den Logarithmus des jeweiligen veränderlichen Faktors, worauf die Addition beider Zahlen im Kopfe leicht auszuführen ist. Bei derartigen Divisionen ist es angenehmer, die Subtraktion durch die Addition der dekadischen Ergänzung des Logarithmus des konstanten Divisors zu ersetzen. Um die Charakteristik kümmert man sich am besten während der Rechnung mit Logarithmen überhaupt nicht, sondern rechnet nur mit den Mantissen; dabei gewöhnt man sich,

das Ergebnis durch eine angenäherte unabhängige Berechnung in runden Zahlen zu kontrollieren, wodurch sich die Stellung des Kommas ergibt. Bei dieser Berechnung werden die einzelnen Faktoren zweckmäßig in Potenzen von 10 und Zahlen zwischen 1 und 9,99 . . zerlegt.

Die für unsere Zwecke geeignetsten Logarithmentafeln[1]) sind neben den allbekannten KÜSTERschen (DE GRUYTER & Co., 7,50 RM.) die vierstelligen QUINCKE-KÖSTERschen (KÖSTER-Heidelberg), die auf 3 kartonnierten Oktavtafeln untergebracht sind. Man vermeidet bei ihrer Benutzung zweistellige Proportionalteile und erhöht außerdem die Genauigkeit, wenn man für Numeri von 1 bis 4 die Tafel der Antilogarithmen, für die übrigen Numeri die der Logarithmen benutzt.

Wer viel mit Winkelfunktionen zu rechnen hat, benutze Logarithmentafeln mit Dezimalteilung des Winkelgrades. (Fünfstellig von BREMIKER-KALLIUS nebst Ergänzung für kleine Winkel von v. ROHR, Berlin, WEIDMANNsche Buchhandlung; vierstellig von BRUNN, Münster in Westf., ASCHENDORFS Buchhandlung.)

Logarithmischer Rechenschieber. Gleichfalls in hohem Maße bequem ist die Anwendung der Logarithmen in Form eines Rechenschiebers. Im Handel[2]) kommen jetzt Rechenschieber für den technischen Gebrauch vor, deren Genauigkeit für die meisten Anwendungen auf unserem Gebiet ausreichend ist, denn sie gewähren, falls sorgfältig ausgeführt, bei einer Skalenlänge von 25 cm bei einiger Übung schon eine Genauigkeit von $\pm 1^0/_{00}$, falls es sich um einmalige Multiplikationen oder Divisionen handelt. Bei den jetzt allgemein üblichen Rechenschiebern sind sowohl zwei Teilungen von 12,5 cm hintereinander, wie eine einmalige Teilung von 25 cm vorhanden. Mit Hilfe eines fast stets vorhandenen „Läufers“ kann mit Leichtigkeit potenziert und radiziert werden. Falls bei gleichen Dimensionen größere Genauigkeit (bis $0{,}4^0/_{00}$) erwünscht ist und hauptsächlich nur Multipli-

[1]) Die sehr zweckmäßigen „graphischen“ Logarithmen von TICHY (vgl. J. E. MAYER, Sammlung GÖSCHEN Nr. 405, S. 109) sind leider nur schwierig antiquarisch erhältlich. Siehe ferner R. NEUENDORFF, Praktische Mathematik, Bd. I, S. 56 (TEUBNER, 2 RM.).

[2]) Bekannte Firmen sind u. a. A. W. FABER, (Nürnberg), DENNERT und PAPE (Altona a. d. E., Friedenstr. 53). NESTLER (Lahr i. B.); REISS (Liebenwerda); KOCH, HUXHOLD und HANNEMANN (Hamburg 30). Preis eines Schiebers von 27,5 cm Länge etwa 12 Mark. Billig (etwa 2 RM.), gut, aber von begrenzter Lebensdauer sind Rechenschieber aus lackierter Pappe (Fehler etwa 0,3%) von GEBR. WICHMANN (Berlin NW. 6, Karlstr. 13), die auch Schieber aus Leichtmetall (noch nicht erprobt) liefern. Für viele Zwecke sehr brauchbar und billig (1,6 RM.) sind die celluloidgeschützten Taschenschieber mit 12,5 cm-Skala von Dr. ing. SEEHASE (Fehler 0,3%).

kationen und Divisionen in Frage kommen, benutzt man den „Einskalenschieber" nach Frank, oder den „Präzisionsschieber" von A. Nestler in Lahr i. B., deren Skala eine Länge von 50 cm hat. Einer noch höheren Genauigkeit wird durch das Verziehen des Holzes eine Grenze gesetzt.

Obgleich die Herstellung durch eine bekannte Firma eine weitgehende Gewähr für die Brauchbarkeit eines Rechenschiebers biete, versäume man doch nicht, bei der Anschaffung sich durch Ausführung einiger einfacher Multiplikationen, Divisionen und Potenzierungen von der hinreichenden Richtigkeit der Skalen, dem richtigen Grad der Beweglichkeit von Zunge und Läufer und von der Parallaxefreiheit und der richtigen Richtung des Striches auf dem Läufer zu überzeugen.

Das Prinzip des logarithmischen Rechenschiebers dürfte bekannt sein[1]). Zudem erhält man zu jedem Rechenschieber eine Gebrauchsanweisung mitgeliefert, so daß auf eine eingehende Beschreibung der Operationen an dieser Stelle verzichtet werden kann.

Andere Ausführungsformen des logarithmischen Schiebers. Um Platz zu sparen oder eine größere Genauigkeit zu erzielen, hat man die logarithmischen Skalen in mannigfache Form gebracht. Von diesen sind wohl nur zwei Konstruktionen für unsere Zwecke brauchbar: erstens die Rechenscheiben aus Metall in Taschenuhrformat, die sehr handlich, aber im allgemeinen nur mäßig genau (etwa $\pm$ 0,5%) sind[2]), zweitens die Rechentafeln, die weniger handlich, aber erheblich genauer als die üblichen Rechenscheiben sind. Um das Prinzip der logarithmischen Rechentafel zu verstehen, denke man sich die beiden Teilungen eines logarithmischen Rechenschiebers in mehrere gleiche Stücke geteilt und diese in Gestalt horizontaler resp. senkrechter Gitter unter- resp. nebeneinander gelegt, so daß die Teile der beiden logarithmischen Skalen sich gleichzeitig bewegen. Man erlangt dadurch den Vorteil, daß die Länge des Apparates sich in demselben Verhältnis verkleinern läßt, während die entsprechende Verbreiterung keinen Nachteil bringt.

Von den verschiedenen Formen der logarithmischen Rechentafel (J. Billeter, zu beziehen durch L. Resch in Meerane in S.; Scherer, zu beziehen von Rechnungsrat Scherer in Kassel) scheint nur die 10×15 cm²

[1]) Vgl. Hammer, Der logarithmische Rechenschieber (Nestler, Lahr i. B.), 3. Aufl. 1904; oder J. E. Mayer, Das Rechnen in der Technik (Göschen Nr. 405); A. Rohrberg, Theorie und Praxis des Rechenstabes (Teubner, 1,2 RM.); P. Luckey, Einführung in die Nomographie (Teubner, 1,2 RM.); R. Neuendorff, l. c.

[2]) Zu beziehen z. B. durch Gebr. Knauss (Karlsruhe i. B., Kaiserstr. 63; Gebr. Wichmann (Berlin NW 6, Karlstr. 13); Schacht und Westerich (Hamburg 1); Preis etwa 25 RM.

große Rechentafel von PROELL (Skalenlänge 100 cm) noch im Handel zu haben zu sein[1]).

Die übrigen Formen: Rechenräder, Rechenscheiben aus Pappe, Walzen mit spiralförmiger Teilung usw. sind teils unbequem groß, teils nicht genügend unveränderlich, teils sehr teuer[2]).

Numerische Rechentafeln kommen hauptsächlich für schwache Mathematiker in Betracht. Sie bestehen aus methodisch geordneten Produkten aller zwei- oder dreistelligen Zahlen. Neben dem etwas unhandlichen Kleinfolioband der CRELLEschen Rechentafeln, welche die Produkte aller ein- bis dreistelligen Zahlen enthalten, ist als zwar viel handlicher, aber weniger vollständig, die Rechentafel von H. ZIMMERMANN zu nennen, welche die Produkte aller dreistelligen Zahlen mit den Faktoren 2—99 auf 200 Großoktavseiten bringt. Dasselbe erreicht L. ZIMMERMANN auf 21 Kleinoktavseiten, wobei allerdings ein wenig Addition im Kopf nicht erspart bleibt. In analoger Weise gibt derselbe Verfasser auf 200 Seiten die Produkte aller ein- bis vierstelligen Zahlen mit den Faktoren 2—99. Die Fehlerfreiheit der CRELLEschen und H. ZIMMERMANNschen Tafeln ist so gut wie sicher. Auch die L. ZIMMERMANNschen Tafeln[3]) und die HENSELINschen (GEBR. WICHMANN) scheinen durchaus zuverlässig zu sein.

Rechenmaschinen für die vier Species[4]) kommen nur in Betracht bei andauerndem Rechnen mit vielstelligen Zahlen. Auf unserem Gebiet, wo eine Genauigkeit von $0{,}1^0/_{00}$ zu den Seltenheiten gehört, treten ihre Vorzüge nicht so zutage, wie auf anderen Gebieten der rechnenden Wissenschaft[5]). Sie sollen deshalb nur kurz besprochen werden. Im Leipziger Institut hat sich eine (ältere) Maschine von BURKHARDT (jetzt hergestellt von den Vereinigten Rechenmaschinenfabriken BURKHARDT - SAXONIA in Glashütte i. S.) gut bewährt. Von den jetzt noch hergestellten Arten seien

[1]) Zu beziehen zum Preise von 3 RM. durch Dr. R. PROELL, Dresden, Rabenerstr. 13. Genauigkeit etwa 0,1%. Vgl. ferner LÜDEKING, Z. Verm.-Kunde 38, 778 und 825. 1909; (über „Multiplex-Rechentafel").

[2]) Vgl. E. HAMMER, Der logarithmische Rechenschieber l. c. S. 1 und 5—9; E. HAMMER, Z. Instr. 20, 325. 1900; 21, 55. 1901. Über die sehr genau arbeitende Rechenwalze von DAEMEN-SCHMID in Oerlikon vgl. HAMMER, Z. Instr. 30, 52. 1910. (Zu haben bei LOGA-CALCULATOR G. M. B. H., Berlin W 30, Motzstr. 25 und GEBR.)

[3]) Zu beziehen durch R. REISS, Liebenwerda i. S. Preis 1,50 RM.

[4]) Vgl. z. B. J. E. MAYER, Das Rechnen in der Technik (GÖSCHEN Nr. 405); K. LENZ, Die Rechenmaschine und das Maschinenrechnen (2. Aufl., TEUBNER, 3,8 RM.); A. GALLE, Die mathematischen Instrumente (TEUBNER, 5,6 RM.).

[5]) Manchmal sind Hilfstafeln von Vorteil, z. B. O. LOHSE, Tafeln für numerisches Rechnen mit Maschinen (Leipzig 1909, W.

aus eigener Erfahrung die Archimedes-Maschine (von der ARCHIMEDES-RECHENMASCHINENFABRIK, Glashütte i. S.[1]), und die „Nova Brunsviga" von GRIMME, NATALIS & Co. in Braunschweig genannt. Über Bezugsquellen für die verschiedenen Systeme erteilt Auskunft und vermittelt Prospekte, Gebrauchsanweisungen usw. der VERBAND DEUTSCHER RECHENMASCHINENFABRIKANTEN, Berlin W. 15, Bayreuther Straße 26.

Additionsmaschinen sind für unsere Zwecke von viel größerer Bedeutung. Insbesondere bei vielen Summanden (Mittelnehmen, Fehlerrechnung) sind sie außerordentlich wertvoll. Im Verein mit einer Logarithmentafel, einer logarithmischen oder numerischen Rechentafel ersetzen sie weitgehend die teuren Rechenmaschinen. Aus eigener Erfahrung können genannt werden: „Comptator" (von H. SABIELNY, Dresden) und „Sun" (von SEIDEL & NAUMANN, Dresden), beide etwa 9- bis 13stellig (Preis etwa 150—200 RM.).

Subtraktionen sind nur durch Addition der Ergänzung ausführbar.

Von den sonst im Handel angebotenen billigeren „Taschen"-Additionsmaschinen kann aus eigener Erfahrung nur die $8 \times 13 \times 0{,}5\ \mathrm{cm}^3$ große, neunstellige Additions- und Subtraktionsmaschine „Perplex"[2]) sehr gelobt werden. Nach einiger Übung und bei etwas Aufmerksamkeit arbeitet diese Taschenmaschine durchaus zuverlässig und gestattet auch direkte Subtraktionen bzw. abwechselnde Additionen und Subtraktionen ohne Zuhilfenahme von Ergänzungen auszuführen. Bei sehr viel Summanden ist es ratsam, sie in Gruppen zu zerlegen und die Gruppensummen nochmals zu addieren.

Von den **sonstigen Rechenmaschinen**[3]) kommen für unsere Zwecke in erster Linie „Planimeter", insbesondere „Polarplanimeter"[4]) in Betracht, die durch mechanische Inhaltsbestimmung einer geschlossenen Fläche graphische Integrationen ermöglichen[5]).

---

[1]) Vertreter H. SABIELNY, Dresden, Bismarckplatz 1a. Preis für dreizehnstelliges Produkt rund 1000, als Tastenmaschine bis 2000 RM. Vgl. auch SABIELNYS Lehrbuch des Maschinenrechnens mit Archimedes. Preis 5 RM.

[2]) Zu beziehen etwa von A. H. REHFELD & SOHN, Dresden A, Johannstr. 15. Preis 10 RM.

[3]) A. GALLE, l. c.; W. DYCK, Katalog mathematischer und mathematisch-physikalischer Modelle, Apparate und Instrumente 1892 nebst Nachtrag 1893 (München, Buchdruckerei von DR. C. WOLF & SOHN. Herausgegeben von der Deutschen Mathematiker-Vereinigung). Hier Beschreibung zahlreicher interessanter mathematischer Maschinen.

[4]) Hersteller H. OTT in Kempten i. Bayern und G. CORADI, Zürich 6, Weinbergstraße. 49. Preis etwa 150 RM.

[5]) Vergl. z. B. D. WEHAGE, Z. Instr. 49, 425 und 477. 1929 (Verwendung des Planimeters zur Bestimmung mehrfacher Integrale und zur Integration partieller Differentialgleichungen).

Noch vielseitiger anwendbar, aber auch viel teurer (etwa 2000 RM.) sind „Integraphen" (Coradi), deren Zeichenstift fortlaufend die Integralkurve $z = \int_0^x y\,dx$ zeichnet, wenn der Fahrstift längs der ursprünglichen Kurve $y = \varphi(x)$ geführt wird.

Graphische Rechentafeln (= Nomogramme oder Abaken) dienen fast ausschließlich zur numerischen Auswertung von analytischen Gleichungen auf graphisch-mechanischem Wege. Die Nomogramme bestehen aus Zusammenstellungen von „Skalen" oder „Funktionsleitern", d. i. von bezifferten, einfach oder mehrfach, gleichmäßig oder ungleichmäßig eingeteilten Linien, die gerade oder gekrümmt, parallel oder gegeneinander geneigt angeordnet sein können. Die Skalen sind so angeordnet und eingeteilt, daß durch möglichst einfache graphisch-mechanische Maßnahmen (Ziehen von Geraden, Parallelverschiebung von Geraden oder Strahlenbündeln, gegenseitige Verschiebung von Skalen usw.) die zueinander in Beziehung stehenden Zahlen an den Skalen möglichst leicht und sicher eingestellt bzw. abgelesen werden können.

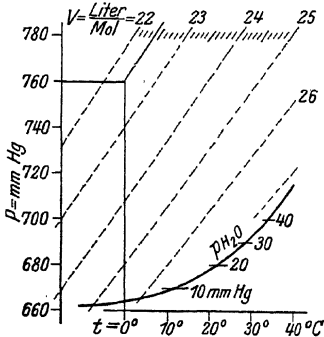



Fig. 18. Die Variablen P und t des Gasgesetzes für verschiedene V-Werte in gewöhnlichen gleichmäßig geteilten Cartesischen Koordinaten. Ebenso p_{H_2O} als Funktion von t.

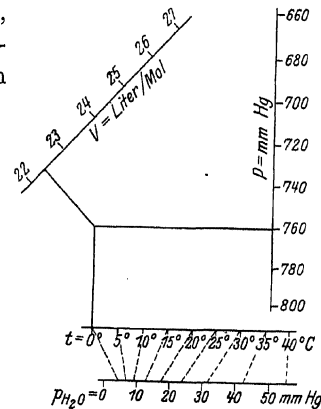



Fig. 19. Die Variablen P, t, V d. Gasgesetzes in logarithmisch geteilten Dreieckskoordinaten, p_{H_2O} als Funktion von t in aufgespaltener Doppelskala (zwecks gleichmäßiger Einteilung)

In den Fig. 18, 19, 20 sind als Beispiel die gegenseitige Beziehung der drei Variablen P, V, t des Gasgesetzes $\frac{P \cdot V}{273 + t} =$ konst, sowie die Druck-

temperaturfunktion des gesättigten Wasserdampfes in drei verschiedenen schematischen Nomogrammen ausgedrückt. In allen drei Figuren ist der Normalzustand ($P = 760$ mm Hg, $t = 0°$ C, $V = 22{,}4$ Liter/Mol) eingetragen. In Fig. 18 sind P und t auf gewöhnlichen, gleichmäßig geteilten cartesischen Koordinaten aufgetragen. Die Winkel der V-Geraden zu den Achsen sind in Fig. 18 nicht konstant, wohl aber die entsprechenden Winkel der Fig. 19, die in logarithmisch geteilten Dreieckskoordinaten ausgeführt ist. In Fig. 20 sind endlich parallele Skalen gewählt. Es sind noch andere Darstellungen möglich. Eine scharfe Grenze zwischen der Darstellung durch cartesische bzw. Polarkoordinaten und der Darstellung durch Nomogramme besteht nicht; auch der logarithmische Rechenschieber in seinen verschiedenen Gestalten gehört zu den graphischen Rechentafeln.

Fig. 20. Die Variablen P, t, V es Gasgesetzes in parallelen kalen. p_{H_2O} als Funktion von t in gewöhnlicher Doppelskala.

Obgleich zahlreiche Beispiele und allgemeine Herstellungsregeln für Nomogramme bekannt sind, kann doch die Berechnung und Zeichnung der in jeder Hinsicht am besten für einen bestimmten Fall geeigneten Rechentafel manchmal eine Arbeit sein, die viel Zeit, Sachkenntnis und Erfindungsgabe erfordert. Ein derartiger Arbeitsaufwand lohnt sich im allgemeinen nur, wenn 1. die Rechenoperationen sehr häufig ausgeführt werden; 2. die Genauigkeit der Rechentafel trotz der Papierverziehung und der unvermeidlichen Zeichenfehler ausreicht und 3. der numerische Lösungsweg selbst bei Benutzung aller üblichen Rechenhilfsmittel sehr zeitraubend und umständlich ist. Dagegen wird beim numerischen Rechnen fast immer die Benutzung einfacher graphischer Rechentafeln für Hilfsrechnungen von großem Vorteil sein.

Zur Einführung seien empfohlen: P. LUCKEY, Nomographie (TEUBNER, 2,4 RM.); FR. SCHILLING, Die Nomographie von M. D'OCAGNE (TEUBNER, 2 RM.); M. v. PIRANI, Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik (Sammlung GÖSCHEN Nr. 728); für kompliziertere Nomogramme mit vielen Variablen z. B. B. M. KONORSKI, Die Grundlagen der Nomographie (SPRINGER, 3 RM.). P. WERKMEISTER, Das Entwerfen graphischer Rechentafeln (SPRINGER, 9 RM.). Anschaulich sind zahlreiche chemisch-analytische und chemisch-technische Beispiele in einer Artikelserie von O. LIESCHE, Chem. Fabrik 1929 zusammengestellt. Auch gesammelt erschienen. (Verlag Chemie, 2 RM).

ZWEITES KAPITEL

Längenmessung

Allgemeines. Sämtliche Meßinstrumente beruhen auf optischen Ablesungen und setzen somit Längenteilungen voraus. Unter Umständen, wie z. B. bei der Waage, können diese Teilungen auf kurze Strecken zusammenschrumpfen, indem der größte Teil der Messung in die Abzählung der Gewichtsstücke verlegt wird; meist handelt es sich aber um längere Teilungen mit zahlreichen Strichen. Auch die Winkelablesung an geteilten Kreisen ist in letzter Instanz nur eine Vergleichung von Strecken, nämlich den zu den Winkeln gehörigen Bogenlängen.

Daher ist die Herstellung, Prüfung und Ablesung von Teilungen eine immer wiederkehrende Arbeit in den messenden Wissenschaften, die man verstehen muß, wenn man quantitative Untersuchungen ausführen will.

Als Norm der Länge gilt in der Wissenschaft gegenwärtig allgemein das Meter, welches durch den Abstand zweier Marken auf einem in Paris aufbewahrten Platin-Iridiumstabe definiert ist: von diesem sind genau untersuchte Kopien im Besitz der meisten Kulturstaaten. Vorhandene Maßstäbe[1]) können durch Vermittelung der betreffenden Behörden (für Deutschland die PHYSIKAL.-TECHN. REICHSANSTALT in Berlin) auf das Normalmeter bezogen werden.

Als Einheit der Länge wird vorwiegend das Zentimeter, der hundertste Teil eines Meters, zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt. Die Bezeichnung ist cm[2]).

Die Teilmaschine. Die Längenteilmaschine besteht aus einer horizontal gelagerten Schraube, mittels deren ein Schlitten längs einer parallelen

[1]) Sehr saubere Teilungen in Metall (auch in dem praktisch temperaturunempfindlichen Nickelstahl „Invar") können durch Vermittelung jedes größeren Geschäftes mit technischen oder physikalischen Geräten oder direkt von den Fabrikanten astronomischer oder geodätischer Geräte bezogen werden. Sehr sauber ausgeführte und dabei billige Teilungen auf Spiegelglas liefert ZEISS (von 30 cm in mm geteilt bis 5 mm in 0,5 mm geteilt), ebenso wie für mikroskopische Zwecke in 0,1—0,01 mm geteilt (letztere auch auf Metall). Auf mikrophotographischem Wege nach einem Verfahren von Prof. GOLDBERG verkleinerte und mit beliebiger Beschriftung versehene Teilungen auf mit Gelatine überzogenem Glas bis herunter zu 0,001 mm Strichabstand können von der ICA-AKTIENGESELLSCHAFT, Dresden, bezogen werden. Für viele Zwecke genügen sorgfältig hergestellte Teilungen auf hartem Holz mit Zelluloideinlage oder auf gutem Papier (zu beziehen z. B. von GEBR. WICHMANN, Berlin NW 6, Karlstr. 13). Durch Tränken mit Zaponlack wird die Lebensdauer und die Konstanz der Papierskalen erhöht.

[2]) Vgl. weiter: SCHEEL, Grundlagen der praktischen Metronomie (Braunschweig bei VIEWEG); und BLOCK, Messen und Wägen (Leipzig, bei O. SPAMER), 1928.

Prismaführung bewegt werden kann und einer am Körper der Maschine befestigten Vorrichtung, um Marken zu machen Beide Teile können auch ihren Platz tauschen, so daß das Lager still liegt und das Reißerwerk bewegt wird. Sie gehört zu den unentbehrlichsten Ausrüstungsgegenständen eines physiko-chemischen Laboratoriums.

Jede Schraube hat „toten" Gang, d. h. die mit der Schraube gemachte Einstellung ist verschieden, je nachdem die letzte Drehung der Schraube rechts oder links herum[1]) stattgefunden hat. Bei der Teilmaschine pflegt der tote Gang wegen der Größe des Schlittens nicht unbeträchtlich zu sein, so daß man es sich zur ersten Regel bei ihrer Benutzung machen muß, immer in einem Sinne, rechts herum, einzustellen. Hat man einmal zufällig die beabsichtigte Einstellung überschritten, so geht man um mindestens eine Drehung zurück und wiederholt die Einstellung in richtigem Sinne. Bei der Anschaffung einer Teilmaschine[2]) kaufe man eine solche, deren Schraubengang möglichst nahe ein Millimeter ist; man spart sich dadurch außerordentlich viel Arbeit. Der Kopf der Schraube ist in 100 Teile geteilt und gibt demnach 0,01 mm in unmittelbarer Ablesung, 0,001 mm in leichter Schätzung.

Das Reißerwerk hat eine Einrichtung, um beliebig kürzere oder längere Striche zu machen. Bei der Ausführung von Teilungen genügen meist zwei Strichlängen, indem jeder fünfte Strich den anderen gegenüber ausgezeichnet wird. Die Zehner brauchen nicht besonders hervorgehoben zu werden, da sie ohnedies durch die Bezifferung kenntlich sind. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, die Einerstriche ziemlich kurz zu machen. Bei der Neuanschaffung einer Maschine achte man darauf, daß die Umschaltung auf verschiedene Strichlänge nach Bedarf auch automatisch erfolgen kann, da andernfalls der größte Teil der Aufmerksamkeit bei der Herstellung einer längeren Teilung auf das Umschalten verbraucht wird.

Fig. 21. Stichelwirkung auf Metall

Für Teilungen in Messing, Elfenbein, Silber u. dgl. benutzt man einen stählernen Stichel, welcher eine schräge Schneide besitzt und mit der Spitze derselben voran bewegt wird (Fig. 21, wo die Art angedeutet ist, wie der Span ausgehoben wird). Je nach der Härte des Materials und der gewünschten Breite der Striche ist der durch Belastung regulierbare Druck zu wählen. Den Stichel nimmt man am besten glashart, damit er seine Schneide während

[1]) Mit rechts herum soll eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers bezeichnet werden.

[2]) Gute Teilmaschinen liefern u. a. Sommer und Runge, vgl. K. Scheel, **16**, 321. 1896. Präzisionskreisteilmaschinen baut Gustav Heyde, Dresden.

der Arbeit möglichst wenig ändert[1]). Stumpf gewordene Stichel werden mit Petroleum auf einem „Arkansasstein“ (in Werkzeughandlungen käuflich) wieder angeschliffen.

Teilungen auf Glas. Für Teilungen auf Glas, die häufigsten aller vorkommenden, hat man die Wahl zwischen dem Diamant und der Flußsäure. Erstere gibt feinere Striche, wenn man eine gute Einstellung gefunden hat, und ist insbesondere anzuwenden, wenn es sich um die Herstellung von Mikrometerteilungen handelt. Er hat aber den Nachteil, daß er das Glas leicht spaltet und es in hohem Maße zerbrechlich macht. Deshalb soll man niemals Teilungen auf Glasröhren, welche Temperaturwechseln ausgesetzt sind, mit dem Diamanten ausführen.

Man benutzt einen gewöhnlichen Schreibdiamanten, den man an Stelle des Stichels in das Reißerwerk der Teilmaschine spannt, und muß einige Sorgfalt daran wenden, die richtige Stellung und Belastung des Diamanten durch vorgängige Proben zu ermitteln.

Man beachte, daß häufig eine in der Aufsicht sichtbare Teilung in der Durchsicht nicht sichtbar ist. Ferner achte man darauf, daß die Fallhöhe des Diamanten nicht zu groß ist, daß man ihn langsam auf den Gegenstand senkt, und daß er möglichst kurz in das Reißerwerk eingespannt ist (damit er nicht federt). Anderenfalls ist der Anfang eines Teilstriches häufig mit einer Zacke versehen.

Viel leichter sind Teilungen auf Glas mittels Flußsäure auszuführen; auch wird das Glas an den mit Flußsäure geätzten Stellen nicht brüchig.

Sie werden am besten mit Hilfe einer feinen Nähnadel radiert, deren Spitze möglichst fein geschliffen ist. Die Nähnadel wird entweder mit Gips oder Siegellack in ein Rohr eingekittet oder in ein geschlitztes Messingstück eingeschlagen. Die Spitze darf höchstens 1—2 mm hervorragen, damit sie nicht federt. Die Nadel usw. soll aus möglichst geringer Höhe langsam auf den Gegenstand gesenkt werden.

Man beginnt damit, den zu teilenden Gegenstand zu erwärmen und mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin zu überziehen. Gelbes (nicht weißes, gebleichtes) Bienenwachs eignet sich gut dazu, ebenso Ozokerit. Man tut wohl, dem geschmolzenen Wachs etwas dunkle Ölfarbe (Malerfarben in Tuben, etwa Preußisch-Blau) zuzusetzen, um die Dicke und Gleichförmigkeit der Wachsschicht beurteilen zu können, und trägt mittels eines Pinsels oder eines an einen Draht gebundenen Wattebäuschchens das geschmolzene Wachs gleichförmig auf.

[1]) Aus diesem Grunde sind Splitter von „Karborundum“ sehr geeignet zur Herstellung von Teilstrichen (auch auf Glas).

Sehr geeignet insbesondere für feine Teilungen ist auch ein Überzug mit sogenanntem flüssigem Ätzgrund, den man in jedem lithographischen Geschäft erhält, aber auch selbst durch Auflösen von Wachs und Asphalt in Terpentinöl bereiten kann. Er wird möglichst dünn (aber blasenfrei!) aufgetragen.

Ist es gelungen, eine gute Schicht ohne Lücken und Wulste herzustellen, was ein wenig Übung erfordert, so befestigt man nach dem Erkalten den Gegenstand auf dem Schlitten der Teilmaschine, achtet sorgfältig darauf, daß er parallel zur Schraube liegt und sich unter der Last des Stichels in keiner Weise bewegen kann, und führt die gewünschte Teilung aus. Hat man einen Fehler gemacht, so ist es am besten, den Gegenstand abzunehmen, ihn geschickt durch eine Flamme zu ziehen, so daß das Wachs einen Augenblick geschmolzen ist und die Striche zusammenfließen, und die Teilung neu zu beginnen. Nach einiger Übung kann man hierbei Wulste vermeiden; sind solche aber entstanden, so muß man das Überziehen ganz wiederholen.

Man kann auch die fehlerhafte Stelle, ohne den Gegenstand von der Teilmaschine zu nehmen, durch Überpinseln mit Ätzgrund ausbessern; das Reißerwerk muß dabei vorsichtig in die Höhe gehoben werden. Ein gutes Überpinseln erfordert einige Geschicklichkeit. Es muß unter anderem darauf geachtet werden, daß das Streichen in der Richtung der Striche ausgeführt wird. Ist das Überpinseln gelungen, so dreht man die Schraube bis zu den noch brauchbaren Teilstrichen zurück, darauf wegen des toten Ganges eine Drehung voraus und wartet ca. zwei Minuten, bis die elastischen Nachwirkungen sich ausgeglichen haben, worauf man die Teilung fortsetzt. Enge Teilungen lassen sich auf diese Weise meist nicht korrigieren, da die ursprünglichen und späteren Teilstriche nie vollkommen zusammenfallen.

Nach Ausführung der Teilung sind oft Ziffern und andere Bezeichnungen anzubringen. Das geschieht am bequemsten mit einer reinen, spitzen und harten Schreibfeder, mittels deren sich gut radieren läßt. Für feinere Züge dient eine in einem Halter gefaßte starke Nähnadel. Man untersucht nach der Ausführung die Linien darauf, ob sie durch das Wachs gehen und am Grunde die glänzende Glasfläche erkennen lassen.

Das Ätzen in Glas. Um die Striche zu ätzen, befestigt man ein Wattebäuschchen an einem Draht und überpinselt mittels desselben die Teilung mittels konzentrierter Flußsäure, wie sie als rohe, rauchende Flußsäure im Handel vorkommt. Dann wäscht man die Flußsäure ab (man hüte sich, die Hände, insbesondere die Fingerspitzen, damit in Berührung zu bringen), trocknet das Rohr und entfernt den Wachsüberzug durch Erwärmen und Abreiben.

Man überzeuge sich durch einen blinden Versuch, ob die Flußsäure zum Ätzen brauchbar ist und wie lange die Einwirkung stattzufinden hat. In der Regel wird einmaliges Überpinseln von ca. 15 Sekunden Einwirkungsdauer genügen. Bei tiefen Strichen muß man zwei- bis dreimal überpinseln und dementsprechend länger warten.

Konzentrierte Flußsäure ätzt Glas mit glänzendem Strich sehr glatt und scharf, während Flußsäuredämpfe matte Ätzung bewirken. Für die Zwecke des Laboratoriums ist die glatte Ätzung meist gut verwendbar, und das Verfahren mit flüssiger Säure empfiehlt sich dem mit den Dämpfen gegenüber durch die große Schnelligkeit der Ausführung und die Vermeidung der schädlichen Dämpfe. Man kann auf diese Weise selbst Mikrometer von 0,01 oder 0,02 cm sauber und gut erhalten[1]).

Zuweilen zeigen sich die Striche unterbrochen und nicht völlig ausgeätzt. Dies liegt entweder daran, daß die Radiernadel nicht genügend belastet war, oder meist an falschem Auftrag der Säure. Man muß das Wattebäuschchen reichlich benetzen und beim Pinseln Bewegungen in der Richtung der Striche nicht versäumen. Übrigens fließt die Säure so bereitwillig auf den bloßgelegten Linien des Glases, daß überall, wo der Pinsel hingelangt ist, auch Ätzung erfolgt.

Zeigt sich Neigung zum „Unterfressen", d. h. sind die Striche flach und an einzelnen Stellen stark verbreitert, so ist meist die Säure zu schwach. Zuweilen liegt es auch daran, daß der Wachsüberzug zu dünn war. Man kann die richtige Dicke des letzteren daran beurteilen, daß die erkaltete Oberfläche matt sein muß und nicht durchsichtig und glasglänzend sein darf.

Um die Striche besser sichtbar zu machen, reibt man sie mit Farbe ein. Anwendbar sind mit etwas Sikkativ versetzte Malerfarben in Tuben, auch Druckerschwärze mit etwas Dammarlack. Zum Abreiben benutzt man Schreibpapier, da Fließpapier oder Leinwand die Farbe aus den Strichen wieder herausholen. Noch besser haftet in den Strichen (eventuell mit Ruß versetztes) Zinkweiß oder feingeschlämmter Braunstein, die man mit einigen Tropfen verdünnter Wasserglaslösung anreibt. Man kann solche Mischungen auch mit mehr Wasser flüssiger machen und vor dem Entfernen des Ätzgrundes auftragen.

Photographische Herstellung. Mikrometerskalen kann man auch durch photographische Verkleinerung größerer Skalen erhalten. Vorzüglich geeignet sind hierfür die auf Seite 62, Fußnote, erwähnten Glasskalen von

---

[1]) Durch sehr sorgfältiges Radieren und Ätzen kann man Striche bis 0,03 mm Dicke erhalten, also noch Teilungen in 0,2 mm herstellen. — Über Herstellung von Teilungen, die hell auf dunklem Grunde erscheinen, vgl. F. F. MARTENS, Z. Instr. 17, 289. 1897.

ZEISS oder deren auf „photomechanischen Platten für Strichzeichnungen" kopierte Negative. Diese Negative können auch zur Herstellung von Duplikatskalen dienen, die unter Schonung der Originalteilung zum Einbau in Apparate und zu laufenden Arbeiten Verwendung finden können. Durch Überziehen der Gelatineschicht mit Zaponlack werden derartige photographische Skalen abwaschbar und zeitbeständiger. Oder man zeichnet sich das Original in passendem Maßstabe auf Zeichen- oder Pauspapier mit Tusche auf oder ritzt sich dasselbe auf der Teilmaschine in eine gleichförmig berußte Milchglasscheibe. Um eine gleichförmige Rußschicht zu erhalten, bringt man in die Flamme eines mit Terpentinöl gespeisten Dochtlämpchens ein Drahtnetz oder durchlochtes Blech. In den aufsteigenden Rauch wird (in genügendem Abstand von dem Netz) die zu berußende Fläche gebracht. Durch Anspritzen (mittels eines „Zerstäubers") mit verdünnter alkoholischer Schellacklösung werden derartige Rußteilungen „fixiert".

Die verkleinerte Aufnahme wird auf einer lichthoffreien, möglichst feinkörnigen Platte (am besten Kollodiumplatte) gemacht, wobei man sich eines auch anastigmatisch gut korrigierten Objektivs mit voller großer Blende bedient. Von dem Negativ kann man eventuell Kopien auf Chlorsilbergelatineplatten resp. -folien oder Pigment- resp. abziehbarem Celloidinpapier machen. Um das Entwickeln und Kopieren zu erleichtern, nimmt man neben der Skala irgendein makroskropisch sichtbares Objekt auf[1]). Die photographische Methode gestattet mannigfache Abänderungen[2]).

Prüfung der Teilmaschine. Die Herstellung einer richtigen Schraube für die Teilmaschine ist zwar eine sehr schwierige Aufgabe, wenn die Fehler nicht über 0,01 mm steigen sollen; bis auf einige Hundertstel Millimeter genaue Schrauben liefert die heutige Technik dagegen ohne besondere Mühe[3]). Um sich von der Beschaffenheit der Schraube zu überzeugen, befestigt man ein Mikroskop an dem Körper der Teilmaschine und auf dem Schlitten ein kleines Lineal, am besten von Stahl (damit es die gleiche Wärmeausdehnung besitzt wie die Maschine), auf welchem in geeignetem Abstande von 20—100 Schraubenwindungen zwei zarte Linien oder Punkte oder sonstige Marken angebracht sind. Dieser Abstand wird

1) Über technische Einzelheiten siehe E. GOLDBERG, Photographische Industrie S. 448; PHOTOGR. RUNDSCHAU 1919, S. 47.

2) Nach einem neuen Verfahren von E. GOLDBERG, D.R.P. Nr. 364492, ist es möglich, mit beliebiger Beschriftung versehene Skalen von 0,001 mm = 1 μ Strichabstand herzustellen.

3) Über das ROWLANDsche Verfahren, fehlerfreie Schrauben herzustellen, vgl. H. KAYSER, Handbuch der Spektroskopie I, 406.

mittels der Schraube gemessen, indem man nacheinander beide Marken mit dem Fadenkreuz des Mikroskopokulars zur Deckung bringt, wobei sorgsam auf Vermeidung des toten Ganges zu achten ist. Ist die erste Strecke am Ende der Schraube gemessen, so verschiebt man das Lineal ungefähr um den Abstand der Striche und stellt wieder auf beide ein; so fährt man fort, bis die ganze Schraube durchgemessen ist. Jede Einstellung wird mehrfach, z. B. fünfmal wiederholt.

Hierbei ergibt sich zunächst schon ein Urteil über die Güte der Schraube, indem die eingestellten Längen bis auf 0,01 mm übereinstimmen werden, wenn die Schraube gut ist. Um eine Korrektionstabelle anzufertigen, addiert man sämtliche gemessenen Längen, nimmt das arithmetische Mittel derselben und bildet die Differenzen der einzelnen Messungen gegen das Mittel; dies sind dann die Fehler $d_1, d_2, d_3 \ldots$ der einzelnen Strecken. Addiert man diese Fehler in der Gestalt $d_1, d_1 + d_2, d_1 + d_2 + d_3, d_1 + d_2 + d_3 + d_4$ usw., so erhält man die Korrektionen für die einzelnen je um den Abstand der Striche entfernten Stellen der Schraube. Aus diesen Werten wird schließlich nach Anweisung der Seite 41 die graphische Korrektionskurve entworfen, mittels deren man die Korrektionen für die Zwischenwerte interpoliert[1]).

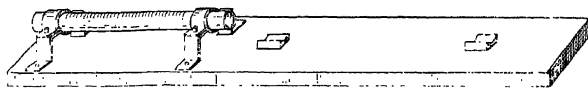



Fig. 22. Mutterteilung nach BUNSEN

Außer dieser einfachen Methode gibt es kompliziertere, welche eine weit eingehendere Kenntnis der Schraube vermitteln, als sie auf diesem Wege gewonnen wird[2]). Für unsere Zwecke kommen sie schwerlich in Betracht, da die Teilmaschine selten über einige Hundertstel Millimeter hinaus in Anspruch genommen wird. Ganz kleine Strecken, welche genauer gemessen werden sollen, mißt man nicht mittels der langen Schraube der Teilmaschine, sondern mit kleineren Schrauben oder Mikrometern.

Die Konstante der Schraube oder die Ganghöhe wird bestimmt, indem man eine bekannte Länge, einen Normalmaßstab, mißt und die Länge durch die (korrigierte) Zahl der Umdrehungen dividiert. Ist die Ganghöhe sehr nahe gleich einem Millimeter, so kann man die Korrektionskurve nach An-

[1]) Die Methode ist durchaus analog der Methode von STROUHAL und BARUS zur Kalibrierung von Meßdrähten. Im Kapitel „Elektrische Messungen" ist sie näher besprochen.

[2]) Vgl. THIESEN, SCHEEL und SELL, Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt II, 34 1895; Z. Instr. 16, 328. 1896.

weisung der Seite 41 und 42 so konstruieren, daß sie die Ablesungen auf wahre Millimeter reduziert.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die Korrektionskurve nicht nur für jede mit der Teilmaschine gemachte Messung brauchbar ist, sondern auch benutzt werden kann, um richtige Teilungen mit einer fehlerhaften Schraube auszuführen. Zu dem Zwecke müssen die Korrektionen beim Einstellen mit umgekehrtem Zeichen berücksichtigt werden.

Andere Teilvorrichtungen. In vielen Fällen läßt sich die Teilmaschine durch einfachere und wohlfeilere Einrichtungen ersetzen. Falls es sich nur um die Ausführung von Millimeterteilungen handelt, genügt eine Mutterteilung auf einer Glasröhre, welche man mittels eines Stangenzirkels überträgt.

Dieses sehr praktische von Bunsen angegebene Verfahren führt man zweckmäßig folgendergestalt aus. Die auf einer Röhre aus hartem Kaliglas von 1,5—2 cm Durchmesser befindliche, auf der Teilmaschine hergestellte Mutterteilung wird auf zwei Brücken von starkem Messing (Spannweite 6—8 cm, Höhe 2 cm) am Ende eines Brettes befestigt, welches etwa die doppelte Länge der Mutterteilung hat; für letztere genügt meist eine Länge von 50 cm. Parallel zur Verlängerung der Röhrenachse sind einige Linien auf dem Brett gezogen, welche die richtige Stellung des zu teilenden Objekts zu finden gestatten. Lineale u. dgl. werden durch übergelegte Brücken und Schrauben, oder auch einfach mit Klebwachs befestigt; Röhren liegen in prismatisch ausgeschnittenen Trägern aus Kork, die durch einen Stift festgehalten werden, und auch bei ihnen genügt meist eine Befestigung mit Klebwachs[1]) (Fig. 22).

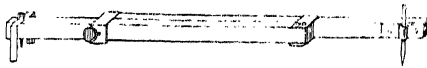



Fig. 23. Stangenzirkel

Die Teilung wird vermittelst eines Stangenzirkels (Fig. 23) übertragen, der zum Zwecke bequemer Verlängerung aus zwei nebeneinander gleitenden Stäben besteht, deren Lage durch eine Druckschraube unveränderlich gemacht werden kann. Am hinteren Ende trägt er eine kurze Stahlspitze, welche in die vertieften Teilstriche gesetzt wird; damit die Spitze stets regelmäßig über der Mitte der Röhre bleibt, befindet sich am Ende des Stangenzirkels noch eine gabelförmige Führung, welche in der in der Fig. 23 angedeuteten Weise sich über die Röhre legt. Das vordere Ende des Stangenzirkels ist für Radierungen in Wachs mit einer Nadel versehen, für Teilungen auf Papier kann man diese durch eine Reißfeder ersetzen. Teilungen in

[1]) Als „Modellierwachs" bei Schreibwarenhändlern und Glasbläsern zu erhalten. Siehe auch das Kapitel „Glasblasen", Abschnitt „Kitten".

Metall sind mit dieser Vorrichtung nicht anders als durch Ätzung (Salpetersäure auf Wachsgrund) herzustellen, da die Erzeugung von Strichen mittels des Stichels zu große Kraft erfordert.

Man muß sich einigermaßen üben, die Teilungen auszuführen, indem die linke Hand das Einfallen der Spitze in die Vertiefungen der einzelnen Striche regelt und sichert, während die rechte ohne Zwang und Druck die Teilstriche zieht. Vorrichtungen zum Einhalten der langen und kurzen Linien sind entbehrlich. Auf Glasröhren benutzt man nach dem Augenmaß die höchste Linie als Leitlinie und macht die Einerstriche ziemlich kurz. Bei der Herstellung von Papierskalen kann man durch parallel der langen Kette gezogene Bleistiftlinien die Strichlängen vormerken.

Willkürliche Einheit. Mittels der vorgeschriebenen Einrichtungen lassen sich nur Millimeter oder Vielfache desselben übertragen. Liegt die Aufgabe vor, eine gegebene Strecke in eine bestimmte Anzahl Teile zu teilen oder überhaupt Teilstriche von anderer Entfernung als ganze Millimeter zu ziehen, so müssen andere Hilfsmittel dienen.

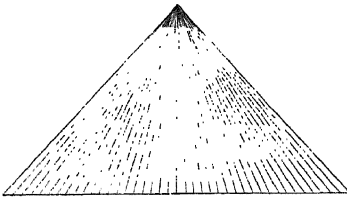



Fig. 24. Zentralreduktion

Am einfachsten löst man die Aufgabe dadurch, daß man die Entfernung der Endpunkte mit der Teilmaschine mißt, durch Division mit der Anzahl der zu machenden Teilstriche den Wert jedes Intervalls erfährt und sich eine entsprechende Tabelle herstellt, welche man bei der Ausführung der Teilung benutzt. Dasselbe Verfahren benutzt man, wenn man „korrigierte" Teilung ausführt. Soll z. B. eine „fehlerfreie" Bürette hergestellt werden, so wird das Rohr vorher kalibriert; hierauf entwirft man nach Seite 41 und 42 eine Korrektionskurve und danach eine Tabelle. Auf Grund der Tabelle wird die Teilung ausgeführt, da der Teilstrichabstand nicht konstant ist, sondern sich dem jeweiligen Querschnitt des Rohres anpaßt (vgl. Kapitel „Volum und Dichte").

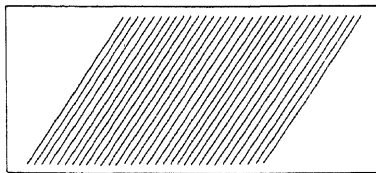



Fig. 25. Parallelreduktion

Bunsen hat zur Herstellung gleichmäßiger Teilungen von beliebigem Abstand ein System von auf Glas geätzten Linien angegeben, welche von einem Punkt auslaufen und eine Gerade in gleichen Abständen schneiden (Fig. 24). Wird ein Lineal parallel dieser Geraden über die Striche gelegt,

so hat man eine Einteilung in entsprechend verkleinertem Maßstabe (Zentralreduktion). Indessen hat diese Einrichtung den Nachteil, daß die verschiedenen Linien von dem Lineal unter verschiedenen Winkeln geschnitten werden, wodurch das Einsetzen der Spitze des Stangenzirkels in verschiedener Weise erfolgt und die Übertragung ungenau wird. Rationeller ist es daher, statt dessen eine Platte zu benutzen, auf welcher parallele Linien von gleichem Abstand (z. B. 0,5 mm) geätzt sind; legt man in irgendeiner Richtung das Lineal über die Platte, so erhält man eine entsprechend vergrößerte Teilung und der Stangenzirkel fällt bei jedem Strich unter gleichem Winkel ein. Am zweckmäßigsten legt man, wie in der Fig. 25 angedeutet ist, das Liniensystem schräg auf eine längliche Spiegelglasplatte, so daß die kurze Diagonale senkrecht auf der Richtung der Linien steht. Es ist bequem, die eine Seite mit Linien von 0,5 mm, die andere mit Linien von 1 mm Entfernung auszustatten; da bei Teilungen unter 0,5 mm die Fehler der Übertragung mit dem Stangenzirkel schon recht bemerkbar werden, so ist man damit für alle Zwecke gesichert.

Wenn die vorhandene Teilmaschine keine genügend langen Striche zu machen gestattet, und auch die Schrägstellung des Reißerwerks begrenzt ist, muß man sich eine Serie von derartigen geteilten Platten herstellen, die alle Abstufungen zwischen 1 und 2 herzustellen gestatten.

Die Platte wird unter ein eisernes, mit Leder unterlegtes Lineal gelegt, welches nach der Einstellung in der gewünschten Lage durch Schrauben angezogen wird und so die Lage der Platte sichert. In der Verlängerung der Kante des Lineals liegt das zu teilende Objekt; zur Übertragung dient der beschriebene Stangenzirkel nach Entfernung der Gabel. Man läßt die etwas schräg gehaltene Spitze in den spitzen Winkel zwischen den geätzten Linien und dem Lineal fallen.

Längenmessung. Maßstäbe. Meist handelt es sich um die Bestimmung der Länge gerader Linien[1]). Für feinere Messungen dient dann die mit Ablesemikroskop versehene Teilmaschine; für gröbere Bestimmungen dienen Maßstäbe, welche je nach Bedarf in Zentimeter und Millimeter geteilt sind. Im Laboratorium bewähren sich für rohere Messungen am besten solche aus Holz, welche zu sehr billigen Preisen von ganz anerkennenswerter Genauigkeit im Handel vorkommen; man sucht sich aus einem kleinen Vorrat die besten aus.

Für Messungen mittlerer Genauigkeit (auf 0,1 mm) dienen im Laboratorium zweckmäßig Millimeterteilungen auf Glas[1]), die man in der Form

[1]) Die Länge von Kurven bestimmt man, wenn angängig, durch angelegte Drähte oder Metallbänder, oder mittels kartographischer Meßrädchen.

[2]) Z. B. die S. 62 erwähnten von ZEISS oder ihre ebenda besprochenen photographischen Reproduktionen.

benutzt, daß man die geteilte Seite an das zu messende Objekt legt. Dabei muß man sich daran gewöhnen, die Zehntel der Teilung mit einiger Sicherheit zu schätzen.

Stellt man sich selbst einen Maßstab aus Glas her, so wird man zweck-

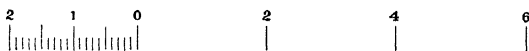



Fig. 26.

mäßig nicht die ganze Teilung mit den kleinsten Intervallen versehen, sondern nur ein Ende; die übrige Skala wird in größere Intervalle geteilt. Wenn l die Länge des beabsichtigten kleinsten Intervalles, L die ganze Länge des Maßstabes ist, so soll die Länge des größeren Intervalles angenähert $= \sqrt{L \cdot l}$ sein. Man spart auf diese Weise an Strichen (und Korrektionen) und ist trotzdem imstande, jede Länge zwischen l und L auf Bruchteile von l genau zu messen. Zudem ist die Kalibrierung eines derartigen Maßstabes sehr bequem. Sie erfolgt nach demselben Prinzip, wie die im dritten Kapitel beschriebene Prüfung eines Gewichtssatzes. Fig. 26 stellt das Ende eines in Millimeter geteilten Metermaßstabes dar.

Übertragung auf mechanischem und optischem Wege. Kathetometer. In vielen Fällen, z. B. bei der Messung des Durchmessers von Zylindern, kann man die Berührung der Teilung mit den Ablesepunkten nicht ermöglichen. Dann ist man gezwungen, diese zu übertragen.

Die einfachste Übertragung ist die mechanische mittels des Zirkels. Für kleine Strecken dienen Schenkelzirkel, für größere Stangenzirkel. Erstere sind gewöhnlich nicht mit Mikrometerbewegung versehen, obwohl eine solche in allen Fällen die Arbeit erleichtert und somit genauer macht. Fig. 27 zeigt, wie der eine Schenkel durch eine Druckschraube, der eine starke Feder entgegenwirkt, fein beweglich gemacht werden kann. An besseren Stangenzirkeln pflegt die eine Spitze ohnedies Feinbewegung zu besitzen.

Fig. 27. Zirkel mit Feinstellschraube

Die zu messende Strecke wird in den Zirkel genommen und damit auf den Maßstab übertragen. Für solche Zwecke ist ein Maßstab auf rückseitig versilbertem Glas besonders bequem, da er sehr gut abzulesen ist und durch die Zirkelspitze nicht verkratzt wird, wie Holz oder Metall.

Für Zylinder benutzt man Zirkel mit gekrümmten oder einwärts gerichteten Spitzen, Taster oder Greifzirkel genannt. Vielfach geschieht die Übertragung auf optischem Wege, indem man an den Maßstab ein Mikroskop oder ein Fernrohr verschiebbar macht und die Stellung desselben an dem Maßstabe abliest, wenn der eine und der andere Punkt am Fadenkreuze erscheint. Hierbei ist aber vorausgesetzt, daß die Verschiebung des optischen Instrumentes so stattgefunden hat, daß dieses genau sich selbst parallel geblieben ist. Da diese Voraussetzung nie streng erfüllt ist, so entsteht dadurch ein Fehler, welcher proportional der Entfernung des Maßstabes von dem zu messenden Objekt zunimmt, wie unmittelbar aus der Anschauung der Fig. 28 hervorgeht. Man nennt diesen Fehler Parallaxe. Um diesen Fehler zu vermeiden, gibt es mehrere Mittel. Ein sehr häufig anwendbares ist, den Maßstab so nahe als möglich neben dem zu messenden Objekt anzubringen und das Ableseinstrument so anzuordnen, daß man es durch eine Drehung um eine dem Maßstab parallele Achse nacheinander auf das Objekt und den Maßstab einstellen kann. Es ist, wenn man die Drehachse tunlichst lang nimmt, nicht schwer, sie innerhalb viel engerer Grenzen unveränderlich zu halten als eine Parallelführung; insbesondere sind Achsen, die sich um kegelförmige Spitzen drehen, schon bei mäßiger Sorgfalt in der Herstellung gut zu brauchen. Andererseits handelt es sich stets um sehr geringe Winkeldrehungen, wodurch etwaige Fehler im Parallelismus von Maßstab und Drehachse nur in geringem Maße schädlich wirken.

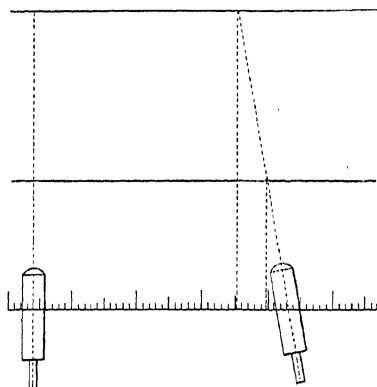



Fig. 28. Parallaktischer Fehler

Theoretisch noch vollkommener ist das von Abbe angewendete Prinzip, den Maßstab in der Verlängerung des zu messenden Objekts zu bewegen und ihn mittels eines fest aufgestellten Mikroskopes abzulesen, wenn er einmal den einen Punkt des zu messenden Objekts, sodann den anderen, resp. eine plane Unterlage oder einen Anschlag, an die es sich gelehnt hat, berührt (Abbescher Dickenmesser). Die Parallaxe fällt vollkommen weg und der nachbleibende Fehler kann wesentlich nur noch von mangelhafter Führung des Maßstabes herrühren. Diese Fehlerquelle bewirkt, daß die Länge mit dem Kosinus des Winkels zwischen der Soll-Lage und der tatsächlichen multipliziert erscheint. Der Fehler erreicht bei der groben Abweichung von einem

Grad den Betrag von 0,015% der gemessenen Länge, ist also von geringem Belang.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß das gebräuchlichste Verfahren der Längenmessung mit dem Kathetometer das unzweckmäßigste von allen ist; dieses sehr verbreitete Instrument soll nie in der Form benutzt werden, daß die gemessenen Längen an der Skala des Kathetometers abgelesen werden. Denn zu den angegebenen parallaktischen Fehlern infolge unvollkommener Parallelführung kommen noch bei der besonders häufig notwendigen Ablesung von Längen durch Glasplatten oder Wasserschichten hindurch die von der Lichtbrechung herrührenden Ablenkungen, welche unkontrollierbare Fehler hervorrufen, die sich nach ganzen Millimetern beziffern können. Auch diese fallen fort, wenn man den Maßstab möglichst nahe am zu messenden Objekt anbringt und durch Drehung anvisiert. Dazu mag man ein vorhandenes Kathetometer benutzen, doch läßt sich das gleiche durch eine einfache Vorrichtung (Fig. 29) erreichen, die aus einer zwischen Spitzen drehbaren Stange mit daran gleitendem Fernrohr F mit Feinbewegung M besteht; die Vertikalstellung der Drehachse erfolgt durch die Stellschrauben des Dreifußes.

Fig. 29.
Drehstativ für Fernrohr

Ist man gezwungen, unter einer Flüssigkeit (etwa in einem Temperaturbad) abzulesen, wo planparallele Glaswände (oder Glaswände überhaupt) durch die Versuchsumstände ausgeschlossen sind[1]), so kann man sich häufig durch einige Spiegel helfen. Als Beleuchtung der dicht hinter oder neben dem Gegenstand angebrachten Skala dient dann zweckmäßig eine Glühlampe, die etwa durch ein Glasrohr isoliert ist.

In manchen Fällen läßt sich das optische Visieren durch mechanische Hilfsmittel erleichtern. So kann man den Durchmesser eines Zylinders messen, wenn man ihn mit horizontal liegender Achse aufstellt und über ihn

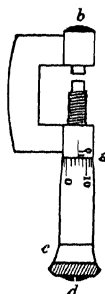
[1]) Bei gewöhnlichen wassergefüllten Glaströgen kann man plane Flächen herstellen, indem man außen photographische Platten, von denen die Schicht entfernt ist, ankittet und den Zwischenraum mit Wasser füllt (WEIGERT), vgl. Kap. 23.

einen feinen Faden (Kokon oder sehr dünnen weichen Draht) hängt, der an beiden Enden belastet ist. Die Entfernung beider Fäden läßt sich leicht von einem dahinter gehaltenen Maßstab ablesen; man beachte, daß es sich um die Entfernung der inneren Ränder der Fäden, nicht um die ihrer Mittellinien handelt.

In gleicher Weise lassen sich häufig Punkte an komplizierteren Gebilden durch ein herabhängendes Lot der Messung in bezug auf horizontale Entfernungen zugänglich machen.

Genauere Messungen führt man auf der Teilmaschine mittels eines Ablesemikroskops aus, indem man je nach der Bequemlichkeit entweder das Mikroskop beweglich und den Gegenstand fest macht oder umgekehrt. Die Regel wegen des toten Ganges ist bei der Messung sorgfältig zu beachten.

Geringe Strecken, wie Draht- und Blechstärken, Glasdicken usw.[1]) lassen sich auf etwa ein Hundertstel Millimeter genau auch mittels der im Handel vorkommenden Schraubenmikrometer (Fig. 30) messen, die unmittelbar in Zwanzigstel bis Hundertstel Millimeter geteilt sind (bei *a*). Vor der Anwendung überzeugt man sich, ob der Nullpunkt richtig liegt, und berichtigt ihn nötigenfalls durch Bewegung der kurzen Gegenschraube *b*. Damit der zu messende Gegenstand nicht zerdrückt wird, ist der Kopf *c* nur durch Reibung mit der Mikrometerschraube verbunden. Die Reibung wird durch die Schraube *d* geregelt[2]). In der Technik werden sehr große Formen benutzt, die Objekte bis zu einigen Dezimetern Dicke, allerdings mit geringerer absoluter Genauigkeit, zu messen erlauben[3]).

Fig. 30. Schrauben-Mikrometer

Die Ablesung. Die vollkommenste Ablesung, falls man die zu messenden Größen nicht in unmittelbare Berührung bringen kann, wird erreicht, wenn man ein reelles Bild des zu messenden

[1]) Über Messung sehr geringer Dicken (durch Interferenz) siehe C. H. Sharp, Drudes Ann. **3**, 210. 1900; J. Macé de Lépinay, Ann. Chim. et Physique (7) **5**, 210. 1805. Über Mikrometer mit elektrischem Kontakt Ph. Shaw, Phil. Mag. **50**, 537. 1900; Physic. Rev. **16**, 140. 1903. Über sehr feine Dickenmessungen mittels des Abstandes von Kondensatorplatten und Elektronenröhren (Ultramikrometer) vgl. Whiddington Phil. Mag. (6) **40**, 634 (1920).

Drahtstärken und Blechdicken können auch (bei bekanntem spez. Gewicht des Materials!) durch Ausmessen der Länge resp. Fläche und Wägen bestimmt werden.

[2]) Feinere Ablesung erzielt man mit dem auf gleichem Prinzip beruhenden „Sphärometer", und mit dem Dickenmesser von Abbe (vgl. S. 65).

[3]) Recht genau bis auf fast 0,01 mm arbeiten die „Zehntelmaße" der Mechaniker (Greifzirkel mit Kreisbogenskala).

Punktes mit der Skala oder Marke zusammenfallen läßt, also mittels des Fernrohres oder des zusammengesetzten Mikroskopes. Man hat nur darauf zu achten, daß das Bild tatsächlich in die Ebene des Fadenkreuzes oder des Okularmikrometers fällt. Das Verfahren hierbei ist folgendes:

Man bewegt zunächst die vordere Okularlinse in bezug auf das Fadenkreuz so lange, bis man dieses ohne Anstrengung des Auges scharf sieht. Dann wird das zu beobachtende Bild durch Verschiebung des ganzen Okularauszuges (resp. des Mikroskopkörpers) scharf eingestellt. Man bewegt alsdann das Auge vor dem Okular hin und her und beobachtet, ob sich das Bild gegen das Fadenkreuz verschiebt. Ist dies der Fall, so ist die zweite Einstellung zu ändern, bis diese Erscheinung verschwunden ist, und wenn dann das Bild weniger scharf geworden sein sollte, so wird es schließlich durch Bewegung der vorderen Okularlinse allein gut eingestellt.

In der Ebene des reellen Bildes befindet sich ein Fadenkreuz oder eine Teilung. Ersteres gewährt die Möglichkeit genauerer Einstellung, letztere die einer Messung kleiner Verschiebungen. Man kann den zweiten Vorteil auch erreichen, wenn man das Fadenkreuz durch eine Schraube mit geteiltem Kopf mikrometrisch verschiebbar macht, und erhält so den vollkommensten Apparat (s. w. u.). Doch sind solche Schraubenmikrometer ziemlich kostspielig und setzen eine feste Aufstellung des optischen Apparates voraus, damit dieser durch die beim Schrauben notwendigen Berührungen nicht verschoben wird.

Als Fadenkreuz dient zweckmäßig eine Spiegelglasplatte, in welche die beiden sich kreuzenden Linien eingeätzt oder mit dem Diamanten eingerissen sind. Auch ganze dünne Drähte („Haardrähte“ von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.) besonders aber Quarzfäden können zu diesem Zweck dienen.

Soll das Fadenkreuz auf eine Linie scharf eingestellt werden, so wendet man es liegend an und beobachtet, ob die Spitzen der entstehenden Dreiecke von 45° gleiche Höhe haben (Fig. 31). Soll dagegen eine Teilung abgelesen werden, so wird einer der Fäden den Strichen der Teilung parallel gestellt und es werden die Zehntel geschätzt (Fig. 32).

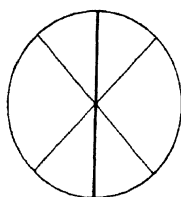



Fig. 31. Markeneinstellung

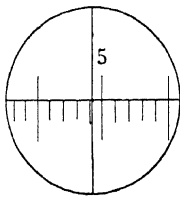



Fig. 32. Skalenablesung

Ablesungen mit der Lupe sind nur dann von der Parallaxe frei, wenn Skala und Marke in derselben Ebene liegen. Ist dies nicht der Fall, wie z.B. bei dem Quecksilberfaden eines Thermometers, so muß man besondere

Maßnahmen anwenden. Das einfachste Mittel ist die Benutzung des Mangels an Aplanatismus bei gewöhnlichen Lupen, insbesondere, wenn man das Auge etwas entfernt. Eine Skala mit geraden Strichen hat dann das in Fig. 33 übertrieben gezeichnete Aussehen, und man bewegt die Lupe, bis der abzulesende Strich geradlinig erscheint. Wesentlich ist dabei, daß durch eine kleine und ziemlich weit von der Lupe angebrachte Okularblende die Stellung des Auges zur Lupe hinreichend bestimmt gemacht wird.

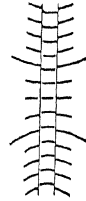



Fig. 33. Lupenablesung

Etwas bequemer ist es, mit der Lupe einen Zeiger oder einen Ausschnitt zu verbinden und diesen auf den abzulesenden Punkt einzustellen. Der Zeiger darf natürlich nicht über die Mitte des Gesichtsfeldes gehen, wo er die Ablesung stören würde. Eine Beschränkung des Gesichtsfeldes durch einen Ausschnitt ist gleichfalls praktisch, wenn man ihn so klein macht, daß man die Stellung des abzulesenden Punktes in der Mitte ohne Schwierigkeit nach dem Ausmaß finden kann. Soll das Gesichtsfeld nicht beschränkt werden, so dient eine durchsichtige Glasplatte mit einer Kreislinie oder zwei Parallellinien, in bezug auf welche der abzulesende Punkt eingestellt wird, für den gleichen Zweck. Daß die Linien nicht gleichzeitig mit dem Punkt scharf erscheinen, ist kein Nachteil, sondern eher ein Vorzug.

Feine Ablesung. Nonius und Mikroskop. Stellt sich die Marke (Zeiger, Okularfaden usw.) auf einer geteilten Skala irgendwie ein, so fällt sie im allgemeinen nicht mit einem Teilstrich zusammen. Man kann das Auge leicht so weit üben, daß man die Zehntel des Abstandes der Teilstriche schätzt, bei sehr guten Teilungen noch etwas genauer, und demgemäß bei der Ablesung eine Stelle mehr erhält, als der unmittelbaren Teilung entspricht.

Liegt das Bedürfnis einer schärferen Ablesung vor, so kann man zunächst den Nonius (auch Vernier genannt) anwenden. Will man mit einem solchen den n-ten Teil des Abstandes messen, so teilt man die Strecke von $n \pm 1$ Teilstrichen in n Teile und benutzt die so erhaltene kleine Teilung an Stelle des Index, indem man im Falle $n - 1$ den Nullpunkt an den Anfang, im Falle $n + 1$ an den Endpunkt der Noniusteilung setzt. Man sucht nun längs der Noniusteilung den Strich auf, welcher mit einem Strich der Hauptteilung in einer Geraden liegt; es sei dies der m-te Strich auf der Noniusteilung. Dann liegt der Nullstrich des Nonius um $\frac{m}{n}$ Einheiten hinter dem

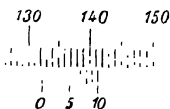



Fig. 34. Linearnonius

nächstvorhergegangenen Strich. Auf der vorstehenden Zeichnung (Fig. 34) ist $n = 10$; der Nonius ist nach $n - 1$ geteilt. Der Strich 3 des Nonius fällt mit seinem Gegenüber zusammen, der Nullstrich liegt zwischen 132 und 133 der Skala, folglich ist die Ablesung 132,3.

Fig. 35 zeigt in vergrößertem Maßstabe eine andere Noniusteilung, welche häufig benutzt wird, um in $^1/_2$ Grad geteilte Kreise auf eine Minute ablesen zu lassen. Es sind dabei 29 Teilstriche in 30 Teile geteilt, so daß die halben Grade in 30, die ganzen also in 60 Teile oder in einzelne Minuten geteilt sind. Die doppelte Bezifferung bezieht sich darauf, ob der Nullpunkt hinter einem ganzen oder einem halben Gradstrich steht. Im ersten Falle benutzt man die obere Reihe, im zweiten Falle muß man zur Zahl des letzten ganzen Gradstriches $^1/_2{}^\circ$ oder $30'$ plus der Noniusablesung fügen, welche Addition in der unteren Bezifferung ausgeführt ist. In der Figur steht der Nonius also auf $212^\circ\,45'$. Die überschüssigen Striche vor dem Nullstrich und hinter dem Endstrich 30 des Nonius dienen dazu, die Beobachtung von Koinzidenzen in der Nähe dieser Punkte zu erleichtern.

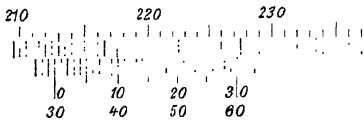



Fig. 35. Kreisnonius (gestreckt)

Nonien werden meist für $n = 10, 20, 30$ oder 50 ausgeführt, über $n = 50$ hinauszugehen, ist im allgemeinen nicht praktisch; man stellt dann lieber eine engere Teilung und dementsprechend einen kürzeren Nonius her.

Neben dem Nonius gibt es noch einige andere Mittel der feineren Teilung gegebener Abstände. Das ausgiebigste von allen ist das Mikroskopmikrometer, welches aus einem Mikroskop besteht, welches mittels einer Schraube und eines Schlittens um meßbare Stücke bewegt werden kann. Hat wie gewöhnlich die Schraube 20 Gänge auf 1 cm und ist der Kopf der Schraube in 50 Teile geteilt, so entspricht jedem dieser Teile eine Bewegung um 0,001 cm, und es lassen sich noch 0,0001 cm bequem schätzen. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß die Schraube so weit richtig ist[1]).

Für die Behandlung dieses Mikrometers gelten dieselben Regeln, wie für dieder Teilmaschinen. Messungen letzter Genauigkeit setzen ein sehr eingehendes Studium der Schraube voraus; über das Verfahren bei solchen sind die Lehrbücher der praktischen Astronomie (z. B. F. BRÜNNOW, Lehrb. der sphär. Astron.) nachzusehen.

[1]) Lieferanten ZEISS-Jena, GOERZ-Berlin, R. FUESS-Berlin-Steglitz, KAHN-Kassel, LEITZ-Wetzlar, SPINDLER & HOYER-Göttingen.

In den meisten Fällen am bequemsten ist die Ablesung mit einem Mikroskop (resp. Fernrohr) zu machen, welches im Okular eine Teilung trägt, von der eine bestimmte Anzahl Striche auf die Einheit der betrachteten Teilung fallen. Ist die Anzahl beispielsweise 10, so kann man, indem man noch Zehntel schätzt, auf $\frac{1}{100}$ des Abstandes der Hauptteilung ablesen. Für derartige Anwendungen ist ein Mittelding zwischen Mikroskop und Ablesefernrohr nützlich, d. h. ein Mikroskop von großer resp. ein Fernrohr von kleiner Gegenstandsweite. Richtet man das Mikroskop so ein, daß der Tubus verlängert resp. verkürzt werden kann[1]), so kann man für beliebige Teilungen ein einfaches Verhältnis zwischen dem Bilde der Originalteilung und der Teilung des Okularmikrometers herstellen. Bei Neuanschaffung eines Ablesefernrohrs sorge man dafür, daß eine Vorrichtung zum Anbringen verschiedener Objektive resp. Vorsatzlinsen vorhanden ist; im Notfall kann man durch Aufkitten einer konvexen Linse vor das Objekt dessen Brennweite verringern.

Flächenmessungen. Bestimmungen von Flächengrößen werden nur selten erforderlich sein. Wo eine Berechnung nach der geometrischen Gestalt nicht ausführbar ist, bedient man sich in der Technik der Planimeter[2]), die aus einem mehrfach gegliederten Hebelsystem bestehen, welches einerseits um eine feste Achse drehbar ist, andererseits eine Zählrolle und einen Fahrstift trägt. Beim Umfahren der zu messenden Fläche mit dem Stift bewegt sich die Rolle um einen Betrag vorwärts, welcher dem Flächeninhalt proportional ist, und an der Teilung der Rolle abgelesen wird. Diese Planimeter nach dem AMSLERschen System sind zwar sehr genau, aber auch sehr teuer. PRYTZ hat ein sehr einfaches und doch recht genaues Planimeter angegeben, das in verbesserter Gestalt von ECKERT & HAMANN (Friedenau) hergestellt wird[3]).

Ein einfaches, wenn auch nicht eben genaues ($\pm$ 5%) Mittel ist, die fragliche Figur auf starkes, gleichförmiges Papier zu zeichnen, auszuschneiden

[1]) Die Verstellbarkeit des Tubus läßt sich durch Anwendung von Linsen variabler Brennweite ersetzen (z. B. 1,2 bis 2,4 von ZEISS oder a von LEITZ).

[2]) Hersteller: H. OTT, Kempten; GEBR. HAFF, Pfronten; G. CORADI, Zürich: J. AMSLER-LASSON, Schaffhausen.

[3]) Vgl. Z. Instr. 16, 184, 341, 361. 1896. Die Originalform ist bei CORNELIUS KNUDSEN in Kopenhagen erhältlich. — Siehe auch HAMMER, Z. Instr. 25, 90. 1895; 30, 47. 1910; SCHNÖCKEL, Z. Instr. 31, 173, 1911. — Für Polarkoordinaten geeignet ist das neue DURAND-AMSLERsche Radialplanimeter; vgl. Z. Instr. 31, 213. 1911; 36, 60. 1916. — Über ein Planimeter für verschiedene Anwendungen, auch für hyperbolische und andere Funktionen, vgl. Z. Instr. 34, 165. 1914. Ausführliche Besprechung von Planimetern bei H. DE MORIN, Les appareils d'intégration; integrateurs simples et composés. Paris, GAUTHIER-VILLERS.

und zu wägen. Durch Wägen eines rechteckigen Stückes von dem gleichen Papier, dessen Seiten man gemessen hat, am einfachsten der Figur selbst nach rechtwinkliger Entfernung des Kurvenrandes, findet man den Faktor, durch welchen man das Gewicht in Quadratzentimeter übersetzen kann. Stellt man sich aus dem verwendeten Papier selbst einen Gewichtssatz her, so ist man unabhängig von der Luftfeuchtigkeit. Dieses Verfahren empfiehlt sich, wenn viele solche Wägungen zu machen sind.

Genauere Ergebnisse erhält man, wenn man die Figur in parallele Streifen von gleicher Breite zerlegt denkt und die Länge der Seiten dieser Streifen mißt, oder einfach abzählt, wenn die Figur auf Koordinatenpapier gezeichnet ist, was meist der Fall sein wird. Nennt man a_0 die erste Seitenlänge und a_n die letzte, so ist der Inhalt, wenn man alle Seiten als Trapeze ansieht, und die Streifenbreite b nennt, gleich $b\left(\frac{a_0}{2}+a_1+a_2\cdots+a_{n-1}+\frac{a_n}{2}\right)$. Die Formel ist um so genauer, je kleiner b genommen wird[1]).

Bequeme Ausmessung erlauben auch die auf Glas oder Zellon geteilten Flächennetze — „Schätzquadrate"[2]).

Volummessungen werden praktisch so gut wie niemals durch Messungen linearer Größen geometrisch ausgeführt, sondern fast immer auf Wägungen reduziert, indem man das Volum von 1 g Wasser bei 4° gleich 1 cm³ setzt. Nach den neuesten Untersuchungen[3]) ist zwar dieses Volum = 1,00003 cm³, doch kommt dieser Unterschied bei den meisten Fällen nicht in Betracht. Näheres im achten Kapitel.

Winkelmessungen[4]). Ein Winkel wird durch das Verhältnis der Länge des Kreisbogens zur Länge des Halbmessers des Kreises gemessen. Da bei den meisten Apparaten die Länge des Halbmessers unveränderlich ist, so läuft die Winkelmessung auf eine Bestimmung der Länge des Kreisbogens heraus. Es gilt hierfür alles, was oben über die Messung gerader Längen gesagt wurde. Solche Ablesungen werden meist mit Hilfe von

---

1) Näheres in den S. 18 u. 19 Anm. zitierten Werken von Nernst u. Schönflies, Mellor, Bruns u. a. Über einen Vergleich der verschiedenen Methoden siehe Goodmann, Z. Instr. 16, 309. 1896.

2) Erhältlich in Leipzig bei Hans von Stern, Dittrichring, in Berlin bei Gebr. Wichmann, Karlstraße. — Vgl. dazu Lüdemann, Z. Vermessungskunde 36, 373. 1907.

3) Vgl. C. Guillaume, Congr. intern. de Phys. I, 99. 1900.

4) Über Winkelmessung an Kristallen siehe u. a.: Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 16. Aufl., S. 279; Groth, Physikalische Kristallographie; Liebisch, Physikalische Kristallographie; Lehmann, Molekularphysik; Rinne, Das Mikroskop im chemischen Laboratorium; Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse; Mikrochemische Technik; Weinschenk, Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops.

Nonien, selten mit Mikrometerschraube gemacht, doch ist auch hier die Anwendung eines Mikroskops mit Okularmikrometer, von dem eine bestimmte Zahl Teilstriche auf ein Intervall der Hauptteilung fallen, bequem.

Fehlerhaft kann die Messung werden, wenn die Drehungsachse nicht genau zentrisch zur Kreisteilung liegt. Man eliminiert den Fehler, indem man jede Ablesung an zwei diametral gegenüberliegenden Marken vornimmt und das Mittel aus beiden Ablesungen nimmt. Saubere und billige Teilungen auf Spiegelglas liefert ZEISS.

Winkelmessungen mit Hilfe von Spiegel und Skala — ein Verfahren von großer Feinheit und Anwendbarkeit — sollen im Kapitel über Galvanometer näher besprochen werden.

DRITTES KAPITEL

Wägung

Die Waage. Die Waage gehört zu den genauesten und gleichzeitig förderlichsten Hilfsmitteln der Messung. Es ist leicht, Gewichte von 100 bis 1000 g auf 0,001 g, d. h. auf 0,00001 bis 0,000001 ihres Betrages, mit Sicherheit zu bestimmen, während z. B. die Bestimmung einer Länge bis 100 cm auf denselben Bruchteil, d. h. auf 0,001 bis 0,0001 cm, bereits ganz erhebliche Hilfsmittel voraussetzt, insbesondere wenn es sich nicht um den Vergleich zweier sehr nahe gleicher Längen, sondern um die Messung einer beliebigen Strecke handelt.

Daher ist es zweckmäßig, Messungen, welche eine höhere Genauigkeit erfordern, womöglich auf eine Wägung zurückzuführen. Es gelingt dies mittels einer Anzahl wichtiger allgemeiner Gesetze, nach welchen zwischen den durch die Waage gemessenen Schwerkräften und anderen Größen Proportionalität besteht.

Die Waage ist ein zweiarmiger Hebel und dient unmittelbar zur Messung von Kräften, die an einem der beiden Hebelarme wirken, mittels paralleler Kräfte an dem anderen Arme. Diese Kräfte gehen zunächst von der Schwere aus, und man erlangt bemessene Werte derselben durch die Anwendung der Gewichtsstücke. Die wesentlichste Anwendung der Waage beruht nun darauf, daß diesen Kräften, oder den Gewichten der materiellen Objekte, zunächst deren Massen, sodann bei gleichen Stoffen ihre Volumina und ihr chemischer Energieinhalt in aller Strenge proportional ist. Demnach ist die Waage das Hilfsmittel für die Bestimmung aller dieser Größen[1]).

Neben diesem Gebiet der Anwendungen der Waage gibt es noch ein anderes, in welchem neben der Schwere andere Kräfte wie elektrostatische,

[1]) Vgl. weiter SCHEEL, Grundlagen der praktischen Metronomie. (Braunschweig, bei VIEWEG.)

elektrodynamische, magnetische usw. zur Messung gelangen. Doch ist dieses Gebiet viel beschränkter als das vorgenannte.

Für genauere Messungen kommen fast nur die Waagen in Betracht, wie sie zu Zwecken der chemischen Analyse für 100 bis 200 g Belastung hergestellt werden[1]). Die früher infolge eines mißverständlichen Vorurteils vorwiegend gebauten Waagen mit langen Balken sind gegenwärtig allgemein durch kurzarmige ersetzt; durch Anwendung eines kurzen Balkens und genügend langen Zeigers erlangt man in der Tat erhebliche Vorteile gegenüber den langarmigen, die wesentlich in der kleineren Schwingungsdauer und dem leichteren Gewicht des Balkens bei gleicher Empfindlichkeit bestehen.

Der Waagebalken wird behufs Gewichtsverminderung meist aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung hergestellt. Er ist mit drei Schneiden versehen, welche die Drehachsen des Hebels und der Angriffspunkte der Kräfte sind und parallel und in einer Ebene geordnet sein müssen.

Als Material für die Schneiden ist früher ausschließlich Stahl angewendet worden. Gegenwärtig werden Schneiden von Achat oder Feuerstein hergestellt. Sie haben den großen Vorzug, daß sie weder von Chlor, noch von Säuredämpfen angegriffen werden. Indessen sind sie leicht hygroskopisch.

Eine brauchbare Waage darf vor allen Dingen ihre Mittellage nicht ändern, wenn sie mehrmals nacheinander arretiert und freigelassen wird, und wenn man die Schalen mit Gewichten belastet, und diese wieder entfernt. Unmittelbar nach dem Auspacken und Aufstellen wird man diese Bedingungen meist nicht erfüllt finden; man lasse vor der Prüfung die Waage einige Tage an ihrem Orte stehen, damit etwaige Temperaturunterschiede und elastische Spannungen sich ausgleichen können.

Zunächst wird das Gehäuse mittels der drei Stellschrauben nach Ausweis des beigegebenen Senkels (oder wenn ein solches fehlt, einer auf die Grundplatte gelegten Dosenlibelle) horizontal gerichtet. Die Mittellage des Zeigers bei unbelasteter Waage wird grob mittels eines Fähnchens reguliert, welches sich oben am Zeiger zu befinden pflegt. Feiner kann man die Nullstellung dadurch erreichen, daß man das Gehäuse entsprechend neigt: man korrigiert die eine Hälfte der Abweichung von der Null-Lage durch Drehen der rechten Stellschraube, die andere Hälfte durch Drehen der linken in entgegengesetzter Richtung. Kleinere Änderungen der Null-Lage im Laufe der Zeit kann man durch Abstäuben der schweren Seite der Waage

---

[1]) Theoretisch und praktisch sehr vollkommen, aber noch wenig benutzt sind die „Substitutionswaagen". Vgl. z. B. GAWALOWSKI, Z. anal. Ch. **40**, 775. 1901; **42**, 170. 1903. Zu beziehen durch KÄHLER & MARTINI, Berlin, BUNGE in Hamburg, SARTORIUS in Göttingen, KUHLMANN in Hamburg, RUEPPRECHT in Wien.

verringern. Es ist nicht nötig, den Ausschlag der unbelasteten Waage auf Null zu bringen; es genügt, wenn er kleiner als $\pm$ 2 Teilstriche ist.

Man prüfe, ob der Ort des Gewichtes auf den Waagschalen von Einfluß ist, indem man z. B. links und rechts zwei gleiche Gewichtsstücke aufsetzt und die Ruhelage beobachtet. Bei der Wägung verteile man die Gewichtsstücke so auf der Schale, daß deren Schwerpunkt senkrecht unter der Schneide liegt.

Die Beobachtung der Einstellung der Waage wird derart ausgeführt, daß man die Arretierung[1]) langsam auslöst, die Waage schwingen läßt und die drei Umkehrpunkte zweier Halbschwingungen, die zirka 10 Teilstriche auf beiden Seiten der Mittellage nicht überschreiten sollen, beobachtet. Die ersten Schwingungen nach dem Auslösen werden nicht berücksichtigt.

Das Mittel von 1 und 3 wird mit 2 zu einem Mittelwert verbunden, woraus sich die Mittellage des Zeigers ergibt. Die Ablesung des Zeigers wird durch Anbringung einer großen Linse in passender Entfernung und Höhe vor der Skala sehr erleichtert, so daß man bei gewöhnlicher Stellung des Kopfes vor der Waage das vergrößerte virtuelle Bild des Zeigers und der Skala vor sich hat (Landolt). Mikroskopische Ablesung des Zeigers oder Ablesung mit Spiegel und Fernrohr ist gleichfalls gelegentlich angewendet worden, wobei die Ausschläge und die Schwingungsdauer der Waage ohne Einbuße an Empfindlichkeit ganz erheblich verkleinert werden können, doch sind solche Waagen noch wenig verbreitet[2]).

Sehr wesentlich für bequemes Arbeiten ist die richtige Höhe der Aufstellung der Waage bezogen auf den Beobachter: die Waage muß so hoch montiert sein, daß der Waagebalken sich etwa in Augenhöhe befindet. Die Wandkonsole, auf der die Waage steht, wird zweckmäßig mit einem von ihr getrennt befestigten Rand umgeben, der als Tisch für Gewichtssatz und andere nötige Geräte dient (Fig. 36).

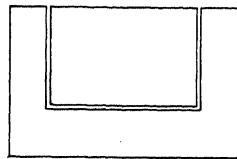



Fig. 36. Doppelkonsole

Eine wichtige Eigenschaft der Waage (die Freiheit von schädlichen Reibungen) tritt bei der Beobachtung einer

[1]) Die Arretierung befindet sich bei einigen Waagen (z. B. den Bungeschen) sehr zweckmäßig an der linken Seite des Waagekastens, wodurch alle Manipulationen wesentlich bequemer werden.

[2]) Näheres über derartig verbesserte Ablesevorrichtungen findet man in den Katalogen der bekannten Firmen: Bunge (Hamburg), Rueppbecht (Wien), Sartorius (Göttingen), Kuhlmann (Hamburg). Vgl. ferner A. Collot [Bull. soc. chim. France (3) **6**, 1. 1898; Z. anal. Ch. **31**, 674. 1891], P. Curie, C. r. **108**, 663. 1889, J. daselbst **112**, 1299. 1893, Kohlmann, Ch.-Ztg. **17**, 1271.

Reihe von freien Schwingungen zutage; die Ausschläge müssen nur langsam abnehmen. Alle diese Beobachtungen sind natürlich bei geschlossenem Waagekasten auszuführen.

Die Gleicharmigkeit der Waage ist keine wesentliche Bedingung, da es in den meisten Fällen nur auf relative Gewichte ankommt. Alle Wägungen, bei denen es auf absolutes Gewicht ankommt, werden durch Substitution oder durch Doppelwägung ausgeführt.

Die Wägung. Jede Wägung besteht aus zwei Beobachtungen. In den meisten Fällen hat man ein Gefäß zu wägen, aus welchem etwas entfernt, oder in welches etwas gebracht wird, und die Größe, auf die es ankommt, ist der Unterschied beider Gewichte. Kann man diese beiden Wägungen unmittelbar hintereinander ausführen, so braucht man sich nicht um die Null-Lage der unbelasteten Waage zu kümmern. Ist dies nicht der Fall, so ist diese vor oder nach jeder einzelnen Wägung zu ermitteln, und die Messung setzt sich aus vier Einzelbestimmungen zusammen.

Um mit dem geringsten Aufwande von Rechnung zu wägen, bestimmt man nicht Mittellagen des Zeigers, sondern Doppelausschläge. Man rechnet die rechts vom Mittelstrich der Skala liegenden Teile positiv, und die links liegenden negativ, damit die Zahlen von links nach rechts wie gebräuchlich (und gleichzeitig in dem Sinne der zunehmenden Gewichte der Objekte) zunehmen.

- 100 +100

Fig. 37. Waageskala

Die Zehntel werden geschätzt, das Dezimalkomma braucht nicht hingeschrieben zu werden. Die Ablesung entspricht also den in der Fig. 37 angedeuteten Werten der Skala. Der Ausschlag ergibt sich aus drei Beobachtungen, wenn man das Mittel der ersten und dritten zu der zweiten unter Rücksicht auf das Zeichen addiert. Haben wir also die Umkehrpunkte 52, —43, 51 beobachtet, so ist der Ausschlag $\frac{52 + 51}{2} = 51{,}5$ minus 43 gleich 8,5.

Bei jeder gewöhnlichen Wägung bringt man den Gegenstand auf die linke Schale und auf die rechte die Gewichtsstücke in der Reihe, wie sie aufeinander ol gen; von den Bruchteilen des Gramms die Dezi- und Zentigramme. Die Fabrikanten pflegen die Gewichtssätze noch mit Milligrammgewichten auszustatten. Diese sind ganz überflüssig und können im Interesse einer Preisermäßigung ohne weiteres fortbleiben. Bei jedem Auf- und Ablegen von Gewichten muß die Waage arretiert werden.

Die Wägung unbekannter schwerer Objekte kann wesentlich abgekürzt werden durch Bestimmung des angenäherten Gewichtes (in ganzen

Grammen) mit Hilfe einer Briefwaage. Sehr geeignet dazu sind Briefwaagen mit zwei Empfindlichkeiten und zwei Meßbereichen bis 50 g und 250 g. Bei einzelnen analytischen Waagen sind derartige Vorrichtungen gleich in demselben Waagengehäuse angebracht und können durch eine besondere Arretierung in Tätigkeit gesetzt oder ausgeschaltet werden.

Hat man die Ausgleichung mit Gewichtsstücken soweit gebracht, daß ein weiteres Zentigramm Übergewicht gibt, so schließt man den Waagekasten und sucht mit dem Zentigrammreiter zwei nebeneinander liegende Zehntel der Waagebalkenteilung auf, an welchen der Reiter den Zeiger einmal nach rechts, einmal nach links ausschlagen läßt. Jedesmal werden die Schwingungen beobachtet, und aus ihnen die Ausschläge berechnet. Je nachdem man nötig hat, die Null-Lage der unbelasteten Waage zu berücksichtigen oder nicht, wird man zwischen den beobachteten Ausschlägen und em der unbelasteten Waage, oder zwischen diesen und dem Nullpunkte, die Zehntelmilligramme interpolieren, während die ganzen Milligramme an der Zehnerteilung des Waagebalkens abgelesen werden, auf welcher der Reiter sitzt.

Ist a der Ausschlag bei der kleineren, b derselbe bei der um 1 mg größeren Belastung, und c der Ausschlag der unbelasteten Waage, so sind der ersten Belastung $\frac{a-c}{a-b}$ mg hinzuzufügen, um das wahre Gewicht zu haben.

Es sei beispielsweise beobachtet:

	Umkehrpunkte	daher Ausschlag
Waage unbelastet.......	—12, + 8, —11	c = — 3,5
Belastet mit 23,522 g ...	+13, — 3, +11	a = + 9,0
Belastet mit 23,523 g ...	—42, +30, —39	b = —10,5

Die Milligrammbruchteile betragen somit $\frac{9 \quad 3{,}5}{9 \quad 10{,}5} = 0{,}64$ und das Gewicht ist 23,52264[1]).

Da $a-b$ meist in der Nähe eines Multiplums von 10 liegt, so kann man mit Vorteil die auf Seite 52 angegebene Methode der abgekürzten

[1]) Gewöhnlich wird vorgeschrieben, daß man bei der Wägung die Mittellagen des Zeigers berechnen solle. Diese stehen zu den Ausschlägen in der einfachen Beziehung, daß sie die Hälfte derselben sind. Die Rechnung ergibt dann den Quotienten $\left(\frac{a}{2}-\frac{c}{2}\right):\left(\frac{a}{2}-\frac{b}{2}\right)$, welcher gleich $\frac{a-c}{a-b}$ ist; man macht also drei überflüssige Divisionen mit 2, die bei dem im Text gegebenen Verfahren erspart bleiben.

Division anwenden. In unserem Falle wäre

$$\frac{3,5}{9,0+10,5} = \frac{12,5\,(+\,2,5\,^0/_0)}{19,5\,(+\,2,5\,^0/_0)} = \frac{12,8}{20,0} = 0,64.$$

Genaue Wägungen in dieser Weise sollen nur dort gemacht werden, wohin sie gehören, d. h. wenn man sicher sein kann, daß das zu wägende Objekt auf Bruchteile eines Milligramms genau definiert ist. Dies ist seltener der Fall, als man im allgemeinen annimmt. Insbesondere verändern größere Glasgefäße, Gegenstände aus Kautschuk, Platintiegel und -schalen ihr Gewicht häufig um ganze Milligramme infolge der Wasseranziehung je nach dem Zustand der Atmosphäre. Man bewahrt daher solche Gegenstände meist im Exsikkator auf und muß sich bei der Wägung beeilen, da das Trockenhalten der Luft im Gehäuse der Waage durch aufgestelltes Chlorcalcium u. dgl. ziemlich illusorisch ist. Sehr vorteilhaft, besonders bei häufigen Wägungen, ist die Benutzung eines dem zu wägenden Apparate an Form und Oberfläche gleichen Gerätes aus demselben Material, das immer ebenso wie der Hauptapparat behandelt wird. Dadurch werden viele Korrekturen größtenteils kompensiert.

Soll die Wägung nur auf einige Zehntelmilligramme genau sein, so kann man das Verfahren noch erheblich abkürzen. Die Empfindlichkeit einer Waage oder der durch ein Milligramm Übergewicht hervorgebrachte Doppelausschlag ist ziemlich konstant in der Zeit und ändert sich bei guten Waagen auch nicht viel mehr mit der Belastung.

Man bestimmt ein für allemal diesen Wert für verschiedene Belastungen (wobei man durch Auf- und Abschieben des die Empfindlichkeit regulierenden Laufgewichtes die Empfindlichkeitskonstante zweckmäßig möglichst nahe an ein Multiplum von 10 bringt) und entwirft eine Tabelle oder Kurve, welche die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Belastung zum Ausdruck bringt.

Man braucht dann nur einen einzigen Ausschlag zu bestimmen, wenn die Null-Lage gegeben ist, denn der oben benutzte Wert $a - b$ ist die „Empfindlichkeit"; ist der Ausschlag $a - c$ gegen die Null-Lage bekannt, so genügt eine Division mit der Empfindlichkeitskonstanten, um die Zehntelmilligramme auf eine oder zwei Einheiten richtig zu ergeben. Um die möglichen Fehler zu verkleinern, achtet man darauf, daß der hinzuzufügende oder abzuziehende Bruchteil des Milligramms nicht größer als 0,5 ist.

Um an Stelle der Division eine Multiplikation zu haben, stellt man in der Tabelle resp. Kurve zweckmäßig die Abhängigkeit der „Unempfindlichkeit" von der Belastung zusammen. Die „Unempfindlichkeit" ist das

Reziproke der Empfindlichkeit, also $\frac{1}{a-b}$; sie gibt die Anzahl Dezimilligramme pro Skalenteil der Doppelschwingung an.

Solche Wägungen, die sich bei einiger Übung sehr schnell ausführen lassen, werden indessen nur bei Geübten gute Resultate geben. Der Anfänger tut stets wohl, das umständlichere Verfahren beizubehalten, bis er in der Behandlung der Waage vollkommen sicher geworden ist.

Absolute Wägung. Bisweilen wird das absolute (nicht relative) Gewicht gesucht, wie das bei dem genauen Herstellen von Lösungen, beim Auswägen von Volumina usw. der Fall ist. Dann muß die etwaige Ungleicharmigkeit der Waage eliminiert werden. Dies erreicht man durch Doppelwägung oder Substitutionswägung.

Bei der Doppelwägung wird der Gegenstand einmal auf der linken, das zweitemal auf der rechten Waagschale gewogen. Die Gewichte seien G_1 und G_2. Dann ist das absolute Gewicht[1])

Das Längenverhältnis der Waagebalken ist gleich $1 + \frac{G_1}{G}$ bleibt im Laufe der Zeit ziemlich konstant, doch kann unsymmetrische Erwärmung (Sonne, Ofen) beträchtliche Änderungen bewirken.

Bei der Substitutionswägung wird der Gegenstand zunächst genau tariert (wozu man sich am einfachsten eines zweiten Gewichtssatzes bedient, der keineswegs genau zu sein braucht), darauf von der Waagschale entfernt und durch genaue Gewichtsstücke ersetzt, bis die Waage wieder denselben Ausschlag gibt wie bei der Tarierung. Sowohl die Tarierung, wie die Wägung der Tara werden durch Schwingungsbeobachtungen ausgeführt.

Auftrieb der Luft. Die Waage gibt, wie erwähnt, die Kräfte, welche auf die Aufhängepunkte der Schneiden wirken. Außer dem Gewicht der Schalen und ihrer Belastungen wirken noch andere Kräfte auf die Waage, von denen die wesentlichsten in dem Auftrieb durch die Luft liegen.

Ist d das Gewicht von einem cm^3 Luft und v das Volum des gewogenen Gegenstandes, so erscheint sein Gewicht um vd vermindert, und sein wahres Gewicht beträgt $G + vd$, wenn G das scheinbare Gewicht ist.

Das Gewicht von einem cm^3 Luft von 0° und 76 cm Barometerstand beträgt 0,001293 g. Bei Zimmertemperatur und unter Berücksichtigung der mittleren Feuchtigkeit, durch welche das Gewicht vermindert wird,

[1]) Streng genommen $\sqrt{\;G_1}$ was mit $\frac{\;}{2}$(praktisch identisch ist.

kann man $d = 0{,}00120$ setzen. Das Volum des Körpers erfährt man als Produkt seines Gewichtes mit seinem spezifischen Volum φ; statt des letzteren kann man das reziproke spezifische Gewicht $\frac{1}{s}$ nehmen. Danach ist $v = \frac{G}{s}$ und das wahre Gewicht des Körpers ist

$$0{,}0012\,G \quad = G \qquad \cdot\frac{0{,}0012}{s}\Big)$$

Wegen des geringen Betrages dieser Korrektion kann man unbedenklich das G in dem Ausdruck $v = \frac{G}{s}$ gleich dem scheinbaren Gewicht G setzen, obwohl es streng genommen das wahre Gewicht sein müßte. Um sich davon zu überzeugen, kann man, nachdem man das wahre Gewicht berechnet hat, dasselbe in $v = \frac{G}{s}$ einsetzen, und wird finden, daß keine Änderung der geltenden Ziffern dadurch bewirkt wird. Denn beträgt die Korrektur 0,001, so bedingt diese Korrektur der Korrektur eine Änderung um $(0{,}001)^2 = 0{,}000001$ im Endresultat, vgl. S. 53.

Die gleiche Berücksichtigung des Auftriebes ist für die Gewichte zu beanspruchen, wenn es sich um absolute Wägungen handelt. Sind, was sehr oft der Fall sein wird, nur relative Gewichte zu bestimmen, so hat man keine Rücksicht darauf zu nehmen, da die Wirkung der Vernachlässigung darin besteht, sämtliche Gewichte (aus gleichem Material) um einen ihrem Betrage proportionale Menge zu ändern, d. h. die Einheit des Gewichtssatzes zu ändern. Für Messinggewichte ($s = 8{,}5$) beträgt der Auftrieb 0,00014 vom Gewicht, also 0,14 mg für jedes Gramm. Diese Größe ist von dem oben berechneten wahren Gewicht in Abzug zu bringen, wenn der Gewichtssatz, wie das stets vorausgesetzt werden muß, für den leeren Raum richtig ist.

Somit ist das wahre Gewicht G_0 eines mit Messinggewichten gewogenen Körpers, wenn er das scheinbare Gewicht G ergeben hat,

Für eine Reihe verschiedener Werte von s hat Kohlrausch folgende Tabelle berechnet[1]), wo k die zu jedem Gramm scheinbaren Gewichtes hinzuzufügende Korrektur in Milligrammen ist.

[1]) Lehrbuch der prakt. Physik, 16. Aufl., S. 807.

Korrektion für den Gewichtsverlust in der Luft.

s	k	s	k	s	k
0,7	+ 1,57	2,0	+ 0,457	8	+ 0,007
0,8	+ 1,36	2,5	+ 0,337	9	— 0,010
0,9	+ 1,19	3,0	+ 0,257	10	— 0,023
1,0	+ 1,06	3,5	+ 0,200	11	— 0,034
1,1	+ 0,95	4,0	+ 0,157	12	— 0,043
1,2	+ 0,86	4,5	+ 0,124	13	— 0,051
1,3	+ 0,78	5,0	+ 0,097	14	— 0,057
1,4	+ 0,71	5,5	+ 0,075	15	— 0,063
1,5	+ 0,66	6,0	+ 0,057	16	— 0,068
1,6	+ 0,61	6,5	+ 0,042	17	— 0,072
1,7	+ 0,56	7,0	+ 0,029	18	— 0,076
1,8	+ 0,52	7,5	+ 0,017	19	— 0,080
1,9	+ 0,49	8,0	+ 0,007	20	— 0,083
2,0	+ 0,46			21	— 0,086

Rationeller ist es, von vornherein mit spezifischen Volumen statt spezifischen Gewichten zu rechnen, wie denn überhaupt das spezifische Gewicht der weniger wissenschaftliche Begriff von beiden ist, da nicht die Masse oder das Gewicht, sondern das Volum an den Objekten veränderlich ist. Ist $\varphi = \frac{1}{s}$ das spezifische Volum, so lautet die Gleichung für Messinggewichte

$$G_0 = G\,(1 + 0{,}0012\,\varphi - 0{,}00014).$$

Während die Abhängigkeit der Korrektion k vom spezifischen Gewicht s eine Funktion zweiten Grades ist, ist die Beziehung zwischen k und φ linear, was für die Interpolation ein großer Vorteil ist. Die der vorigen entsprechende Tabelle lautet:

Korrektion für den Gewichtsverlust in der Luft.

φ	k	φ	k	φ	k
1,5	+ 1,66	0,9	+ 0,94	0,3	+ 0,22
1,4	+ 1,54	0,8	+ 0,82	0,2	+ 0,10
1,3	+ 1,42	0,7	+ 0,70	0,1	— 0,020
1,2	+ 1,30	0,6	+ 0,58	0,09	— 0,032
1,1	+ 1,18	0,5	+ 0,46	0,08	— 0,044
1,0	+ 1,06	0,4	+ 0,34	0,07	— 0,056
				0,06	— 0,068
				0,05	— 0,080

Die entsprechenden Kurven zeigen natürlich den gleichen Unterschied; die für s und k ist stark gekrümmt, während die für φ und k geradlinig verläuft (Fig. 38).

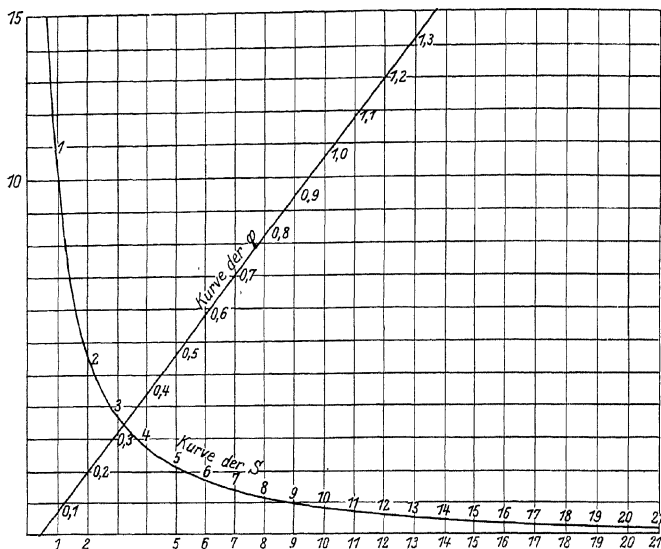



Fig. 38. Auftriebskorrektur

Genauere Korrektionen als die hier angegebenen werden nur sehr selten erforderlich sein; hat doch Stas bei seinen Atomgewichtsbestimmungen sich mit dieser Rechnungsweise begnügt.

Dagegen kann unter Umständen das hier beschriebene Korrektionsverfahren durch den Umstand illusorisch werden, daß feste Körper, besonders Pulver mit feinen Poren, Gase und Wasserdampf aus der Luft aufnehmen, meist allerdings nur so wenig, daß die dadurch verursachte Gewichtserhöhung nur für sehr genaue Bestimmungen von Bedeutung wird[1]).

Beispielsweise geht aus Versuchen von Ruer und Kuschmann[2]) und von Zintl und Goubeau[3]) hervor, daß Fe_2O_3, bei 700° geglüht, bei Zimmer-

[1]) Die Tatsache selbst hat bereits Turner (Phil. Trans. **133**, 523. 1833) beobachtet, später wurde sie bestätigt durch Marignac, Oeuvr. I, 95 und Stas, Oeuvr. I, 477, sowie durch neuere Untersuchungen von Guye u. Zachariades, C. r. **149**, 1122. 1909; Guye u. Moles, J. Chim. physique **15**, 360. 1917; Scott, Proc. chem. Soc. **25**, 286. 1909; Richards u. Baxter, J. Am. chem. Soc. **32**, 507. 1910; Richards, Köthner u. Tiede, Z. anorg. Ch. **61**, 320. 1909.

[2]) Z. anorg. Ch. **154**, 69. 1926; **166**, 257. 1926; **173**, 233. 1928.

[3]) Z. anorg. Ch. **163**, 105. 1927.

temperatur 0,0025% seines Gewichtes an Luftgasen aufnimmt. Auch KNO_3, KCl, NH_4Cl, $NaNO_3$, $CaCl_2$, $PbSO_4$, CuO, CeO_2 und besonders SiO_2 nehmen merkliche Mengen auf, und zwar zum Teil nicht nur Wasser, sondern auch trockene Gase.

In solchen Fällen muß die Substanz im evakuierten Gefäße gewogen werden. Ein Apparat, der ein geglühtes Material wenigstens gegen Wasseraufnahme vor der Wägung schützt (nach TH. W. RICHARDS) ist in Kap. 11, S. 351 beschrieben.

Die Gewichte. Jeder Gewichtssatz enthält Fehler, die bei sorgfältiger Herstellung zwar gering sind, über deren Größe man sich aber bei einigermaßen genauer Arbeit unterrichten und die man in Rechnung ziehen muß. Als Material dient meist Messing, vergoldet oder platiniert, oder Bergkristall. Für die Bruchgramme verwendet man Platin, Neusilber oder allenfalls Aluminium, und unterscheidet sie durch die Form (fünf-, vier-, dreieckig bei Blech, Haken oder Spiralen bei Draht). Die beste Einteilung ist 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50 usw.

Das Korrektionsverfahren ist von F. KOHLRAUSCH in seinem Lehrbuch der praktischen Physik so sachgemäß beschrieben worden, daß diese Angaben mit seiner Erlaubnis hier wörtlich wiedergegeben werden.

Korrektionstabelle eines Gewichtssatzes.

„Allgemein kommt die Aufgabe, die Fehler eines Gewichtssatzes zu bestimmen, darauf hinaus, daß man durch Ausführung so vieler Wägungen, als Gewichte zu prüfen sind, ebenso viele Gleichungen bildet, aus denen das Verhältnis der Waagearme und dasjenige der Gewichte zueinander abgeleitet wird.

Bei der gebräuchlichen Anordnung eines Gewichtssatzes kann man nach folgendem Schema verfahren. Wir bezeichnen die größeren Stücke mit

$$50' \; 20' \; 10' \; 10'' \; 5' \; 2' \; 1' \; 1'' \; 1'''.$$

Man führe eine Doppelwägung mit 50' einerseits und der Summe der übrigen Gewichte andererseits aus. Man habe gefunden, daß die Waage einsteht (der Zeiger in der Stellung ist, welche er bei unbelasteter Waage einnimmt), wenn

Links	Rechts
$50'$	$20' + 10' + \ldots + r$ mg
$20' + 10' + \ldots + l$ mg	$50'$

so ist das Verhältnis der Waagearme

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l - r}{100\,000}$$

und

$$50' = 20' + 10' + \ldots + \tfrac{1}{2}(r + l).$$

Beispiel. Es sei $r = -0{,}63$, $l = +2{,}73$ mg, so ist

$$50' = 20' + 10' + \ldots + 10{,}5 \text{ mg und } R/L = 1{,}0000336.$$

Ebenso vergleicht man $20'$ mit $10' + 10''$ und $10'$ mit $10'$, sowie mit $5' + 2' + \ldots$ Man wird dabei das Balkenverhältnis im allgemeinen von der Belastung etwas abhängig finden. Doch wird dasselbe so weit konstant sein, daß für die kleineren Stücke nun eine einzelne Wägung genügt. Es bedeutet dann ein Stück p, rechts aufgelegt, auf die Balkenlänge der linken Seite reduziert, $p\dfrac{R}{L}$.

Ferner sei bei der Vergleichung des 5-g Stückes mit der Summe der kleinen Gewichte gefunden, daß die Waage einsteht, wenn

links $5' + 0{,}31$ mg rechts $2' + 1' + 1'' + 1'''$,

so würden an einer gleicharmigen Waage sich das Gleichgewicht halten $5' + 0{,}31$ mg und $(2 + 1' + \ldots)$ 1,0000336 oder $2' + 1' + \ldots + 0{,}17$ mg.

Folglich ist $5' = 2' + 1' + 1'' + 1''' - 0{,}14$ mg.

Diese Wägungen mögen ergeben haben

$$\begin{aligned} 50' &= 20' + 10' + \ldots + A \\ 20' &= 10' + 10'' \qquad + B \\ 10'' &= 10' \qquad\qquad + C \\ 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10' \qquad\qquad + D, \end{aligned}$$

wo natürlich A, B, C, D positiv oder negativ sein können. Aus den Gleichungen muß der Wert der fünf Stücke, die Summe der einzelnen Gramme vorläufig als ein Stück betrachtet, in irgendeiner Einheit ausgedrückt werden. Man wird, wenn man nicht etwa zugleich eine Vergleichung mit einem Normalgewicht vornimmt, diese Einheit so wählen, daß die Korrektionen der einzelnen Stücke möglichst klein werden, und das ist der Fall, wenn man die ganze Summe als richtig annimmt, d. h. wenn man setzt

$$50' + 20' + 10' + \ldots = 100 \text{ g}.$$

Setzt man nun zur Abkürzung[1])

$$S = \tfrac{1}{10}(A + 2B + 4C + 2D),$$

[1]) Die Größe S ergibt sich, wenn man in der Gleichung

$$100 = 50' + 20' + 10' + 10'' + 5' + 2' + 1' + 1'' + 1'''$$

sämtliche Stücke auf das Stück $10'$ bezieht und die so entstehende Summe der Korrektionen durch 10 dividiert. W. O.

so ist, wie man leicht nachweisen kann

$$\begin{aligned} 10' &= 10\,\mathrm{g} - S \\ 10'' &= 10\,\mathrm{g} - S + C \\ 5' + \ldots &= 10\,\mathrm{g}\,S - + D \\ 20' &= 20\,\mathrm{g} - 2S + B + C \\ 50' &= 50\,\mathrm{g} - 5S + A + B + 2C + D = \end{aligned}$$

Die Probe für die Richtigkeit der numerischen Rechnung ist dadurch gegeben, daß, wenn man die Korrektionen in Zahlen bestimmt hat, die Summe derselben $= 0$ sein muß und daß die vier Beobachtungsgleichungen erfüllt sein müssen.

Ferner habe man durch Vergleichung der Stücke 5′ 2′ 1′ 1″ 1‴ untereinander gefunden

$$5' = 2' + 1' + 1'' + 1''' + a$$

$$\begin{aligned} 1'' &= 1' \\ 1''' &= 1' \qquad\qquad + d. \end{aligned}$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$s = \tfrac{1}{10}\,(a + 2b + 4c + 2d + S - D),$$

so ist ähnlich wie oben

$$\begin{aligned} 1' &= 1\,\mathrm{g} - s \\ 1'' &= 1\,\mathrm{g} - s + c \\ 1''' &= 1\,\mathrm{g} - s + d \\ 2' &= 2\,\mathrm{g} - 2s + b + c \\ 5' &= 5\,\mathrm{g} - 5s + a + b + 2c + d. \end{aligned}$$

Ebenso wird mit den kleineren Gewichtsstücken verfahren, wobei aber in der Regel die Ungleicharmigkeit der Waage nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht.

Wir haben bisher die Summe der größeren Gewichtsstücke als richtig angenommen, um die Fehler so klein wie möglich zu erhalten. Für die meisten Arbeiten (chemische Analyse, spezifisches Gewicht), welche nur relative Wägungen verlangen, genügt dies. Soll die Fehlertabelle auf richtiges Grammgewicht bezogen werden, so ist notwendig, die Gewichtsstücke oder eins derselben mit einem Normalgewicht zu vergleichen. Die Rechnung ist ähnlich wie oben".

Technisch und rechnerisch in vielen Beziehungen einfacher und übersichtlicher ist das Verfahren von Richards[1]):

[1] Th. W. Richards, Z. physikal. Ch. 33, 605. 1900.

1. Die Wägungen werden durch Substitution (und nicht durch Doppelwägung, wie bei KOLHRAUSCH) ausgeführt. 2. Als Einheit, auf die vorläufig alles bezogen wird, wählt man eins der Zentigrammstücke. Um alle zur Eichung notwendigen Vergleichswägungen ausführen zu können, braucht man hier ebenfalls 3 Zentigrammstücke, so daß man eventuell das dritte einem anderen Gewichtssatz entnehmen, oder sich aus Platin resp. Aluminiumblech herstellen muß. Man legt die zu vergleichenden Gewichtsstücke nacheinander auf die linke Waagschale und bringt sie durch eine geeignete Tara auf der rechten Waagschale ins Gleichgewicht.

Die Verschiebung des Reiters gibt dann direkt die Gewichtsdifferenz der Gewichtsstücke an. Eine sehr bequeme Tara ist ein zweiter Gewichtssatz. Der Reiter soll nach Möglichkeit in der Mitte des (rechten) Waagebalkens sitzen, damit alle Gewichtsdifferenzen durch Verschiebung des Reiters ausgeglichen werden können. Zu diesem Zweck bringt man entweder auf die linke Seite ein Zusatzgewicht von zirka 5 mg (Platin- oder Stanniolschnitzel), oder erreicht dasselbe durch Drehen der Regulierfahne nach links. Das Verfahren gestaltet sich demnach folgendermaßen:

Man setzt das erste Zentigrammstück (0,01′) auf die linke Seite, bringt auf die rechte Seite ein Zentigrammstück aus einem anderen Gewichtssatz und reguliert die Waage so, daß der Reiter beim Gleichgewicht etwa in der Mitte des Waagebalkens sitzt. Beim Gleichgewicht ergebe beispielsweise die Lage des Reiters 4,63 mg. Man nimmt nun 0,01 von der linken Waagschale fort und ersetzt es durch 0,01″. Um die Waage wieder ins Gleichgewicht zu bringen, möge der Reiter etwa auf 4,51 verschoben werden. Es ist also 0,01′ um 0,12 mg leichter als 0,01′, d. h. $0{,}01'' = 0{,}01' - 0{,}12$ mg.

Um sicher zu sein, daß während der Wägung sich an der Waage nichts verändert hat, bringt man jetzt wieder 0,01′ auf die linke Waagschale.

Ebenso vergleicht man 0,01‴ mit 0,01′, ferner 0,02 mit der Summe von zwei Zentigrammstücken usw. ganz wie oben. Man erhält schließlich das Gewicht eines jeden Stückes bezogen auf das erste Zentigrammstück (0,01′). Man kann nun entweder (um die Korrektionen möglichst klein zu machen) die Summe aller Gewichte als richtig annehmen, oder eines der Gewichtsstücke mit einem Normalgewicht vergleichen. Die sich hieran schließenden Rechnungen werden sehr vereinfacht durch die Benutzung der Regeln beim Rechnen mit additiv auftretenden kleinen Zahlen.

Ein Schema zur Prüfung des Gewichtssatzes von anderer Anordnung wird man leicht finden.

Zur Unterscheidung der Gewichtsstücke von gleichem Nennwerte sollen die Ziffern in verschiedener Weise eingeschlagen oder mit einem Index versehen sein; andernfalls muß man zufällige Merkzeichen aufsuchen. Bei

den Blechgewichten hilft man sich durch das Umbiegen verschiedener Ecken oder Eindrücken von Punkten. — Auf den Gewichtsverlust in der Luft braucht keine Rücksicht genommen zu werden, wenn die größeren Stücke von gleichem Material sind, weil bei den kleineren der Unterschied ohne merklichen Einfluß ist. — Zur Prüfung der kleineren Stücke wendet man womöglich eine leichtere, d. h. bei gleicher Schwingungsdauer empfindlichere Waage an. — Die Wägungen sind durch Schwingungsbeobachtung auszuführen, wobei die Nullpunktsbeobachtung häufig wiederholt wird. Gewöhnt man sich daran, alle Gewichtsstücke in bestimmter Reihenfolge zu benutzen, so wird jedes Gesamtgewicht immer durch dieselben

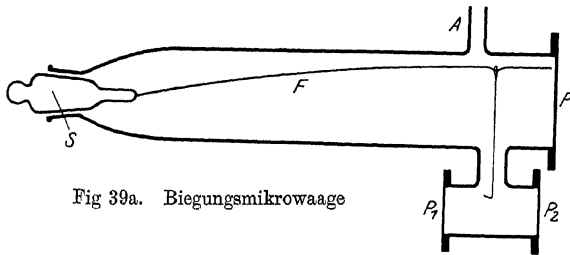



Fig 39a. Biegungsmikrowaage

Stücke dargestellt; man kann also die Fehlertabelle leicht für die Gesamtgewichte berechnen, indem man diese nach Hunderteln, Zehnteln, Einern, Zehnern usw. abteilt.

Mikrowaagen[1]). Diese dienen zur Wägung leichter Objekte, etwa von 1 g abwärts, und eignen sich je nach dem Konstruktionsprinzip sowohl für absolut kleine Gewichte wie für größere, die mit relativ hoher Genauigkeit zu bestimmen sind.

Einfache Formen[2]) beruhen auf der Biegung eines einseitig befestigten starren Fadens aus Glas oder Quarz, dessen freies Ende belastet wird und vor einer Skala spielt, die nötigenfalls mikroskopisch beobachtet wird.

Die Biegungsmikrowaage, Fig. 39a (Volmer), eignet sich für Belastungen von einigen Milligrammen, die auf etwa 10^{-7} g genau gewogen werden sollen, besonders für Objekte, deren Gewicht sich allmählich ändert (Gasabgabe, Verdampfung, Adsorption). Sie besteht mit Ausnahme des Stopfens S (Quarz), aus dem der Faden F ausgezogen ist, aus Glas, ist vorn durch eine angekittete Glasplatte P verschlossen, durch welche die geschwärzte Spitze des Fadens mittels Okularskalenmikroskop beobachtet

[1]) Berichte über Mikrowaagen bei Eversheim, Z. wiss. Mikrosk. **33**, 151. 1917 und bei F. Emich, Methoden der Mikrochemie in Abderhaldens Handbuch.

[2]) Salvioni, vgl. Giesen, Ann. Physik (4) **10**, 830. 1903; M. Volmer, Dissert. Leipzig 1910.

wird und die auch selbst mit einer Skala versehen sein kann, und trägt unten den gleichfalls mit Endplatten P_1 und P_2 versehenen Ansatz, in dem das Objekt an einem langen feinen Haken befestigt wird. Dieser hängt mittels Gelenk an F. Der verschließbare Ansatz A dient zum Evakuieren, Trocknen und Einlassen von Gas. Tragkraft (1—0,1 g) und Empfindlichkeit (relativ etwa 10^{-4}) lassen sich durch die Dicke des Fadens F nach Wunsch regulieren.

Auf elastischer Deformation beruhen auch die Spiralfedermikrowaagen, deren Feder aus einem dünnen Quarzfaden gewickelt, oben befestigt ist, unten das Objekt trägt und gleichfalls in einem evakuierbaren Mantel eingeschlossen ist[1]). Bei einer Fadenlänge von 75—150 cm, einem Windungsdurchmesser von 1,25 cm und einer mittleren Fadendicke von 0,2 mm beträgt die nötigenfalls mikroskopisch zu beobachtende Verlängerung etwa 0,1mm pro mg, die Tragkraft etwa 1 g.

Fig. 40. Torsionsfadenwaage nach Nernst und Riesenfeld

Die ebene Spirale — aus Metallband — benutzt die „Torsionsmikrowaage" von Hartmann & Braun in Frankfurt, welche auf einer Kreisskala das Gewicht des außen angehängten Objektes direkt angibt und für verschiedene Meßbereiche geliefert werden kann (bis auf etwa 10^{-6} g genau).

Die meisten anderen Formen sind Balkenmikrowaagen. Für hohe Tragkraft, 10—20 g, baut man sie aus Metall; sie haben dann Empfindlichkeiten bis etwa 0,00001 g herab[2]).

Nernst und Riesenfeld[3]) haben die Schneiden des Balkens durch eine mit diesem starr verbundene senkrecht zu ihm laufende Achse aus Quarzfaden ersetzt, dessen Torsion den Gewichtszug kompensiert (Fig. 40). Diese Form kann nur für leichtere Objekte dienen; die Beobachtung

[1]) McBain u. Baker, J. Am. chem. Soc. 48, 690. 1926 — Weitere Anwendung bei P. T. Newsome, Ind. eng. Chem. 20, 827. 1928. — Eine Federwaage aus Metall (Stahl 0,05—0,07 mm dick, eventuell Wolfram oder Tantal), die pro Milligramm 2 mm Ausschlag gibt, beschreibt F. Emich, Monatsh. Ch. 36, 407. 1915. Über Herstellung von Quarzfadenspiralen s. a. Drane, Phil. Mag. (7) 5, 559. 1928.

[2]) Fabrikanten: Sartorius in Göttingen, Bunge in Hamburg, Kuhlmann in Hamburg.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2086. 1902. Siehe ferner O. Brill, ebenda 38, 140. 1904; Riesenfeld u. Möller, Z. Elektrochem. 21, 131. 1914; F. Emich, Monatsh. Ch. 36, 407. 1915. — Eine der Volmerschen Salvioni-Form ähnliche Konstruktion bei Volmer und Mahnert, Z. physikal. Ch. 115, 248. 1925.

erfolgt wie bei der oben beschriebenen Anordnung nach SALVIONI-VOLMER am Ausschlage des Balkenendes. Die Empfindlichkeit läßt sich auf 10^{-7} bis 10^{-8} g treiben, die Belastung auf rund 0,02 g.

Absolut und wohl auch relativ erreicht man die größte Empfindlichkeit mit der von STEELE und GRANT[1]) angegebenen Balkenwaage. Zur Kompensation des Gewichtes dient hier der Auftrieb eines hohlen Glasgefäßes, der dadurch bewirkt wird, daß man den Luftdruck in dem allseitig geschlossenen Waagekasten variiert.

Die Messung erfolgt durch Ablesung des Druckes. Den ursprünglich aus Glasstäbchen gebauten Balken ersetzte H. PETTERSSON[2]) durch den in Fig. 41 dargestellten, der ganz aus Quarz besteht und nicht auf Schneiden ruht, sondern an zwei feinen Quarzfäden hängt, ähnlich einer schon von ÅNGSTRÖM (1895) verwendeten Konstruktion. Diese Waage trägt einige Dezigramm und ist empfindlich bis zu 10^{-9} g.

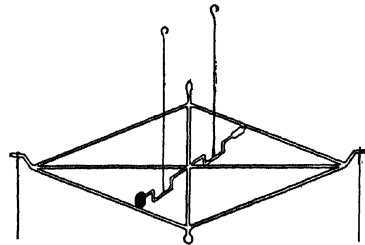



Fig. 41. Quarzbalken nach PETTERSSON

Die Messung durch den Auftrieb haben WHIDDINGTON und LONG[3]) durch die noch feinere mit dem „Ultramikrometer"[4]) zu ersetzen versucht. Die durch diese nicht unbeträchtliche Komplikation erzielte Verfeinerung führt aber schon in das Gebiet der Inkonstanz der Empfindlichkeit. Über elektromagnetische Einstellung vgl. EMICH[5]), über andere Verbesserungen vgl. E. J. HARTUNG[6]).

Alle Mikrowaagen müssen erschütterungsfrei aufgestellt sein. Sofern sie nicht ihrer Konstruktion nach besonderen Unterbau verlangen, wie die Instrumente von STEELE und GRANT resp. PETTERSSON, sind sie auf feste

[1]) Pr. Roy. Soc. London 82, 580. 1909; ferner RAMSAY u. GRAY, ebenda 84, 536. 1910.

[2]) Dissertation Stockholm 1914 (Göteborg, WALD. ZACHARISSONS Boktrykkeri), ref. Ann. Physik. Beibl. 40, 378. 1916. Dort auch Ausführliches über die Theorie dieser Waage. Für Gaswägungen (vgl. Kap. 8) wurde die STEELEsche Waage von ASTON, Pr. Roy. Soc. 89, 439. 1914 eingerichtet. — Eine von der Firma BUNGE in Hamburg gebaute Waage von gewöhnlicher Tragkraft (100 g) gestattet nach Wunsch die Empfindlichkeit durch Aufsetzen eines kleinen Übergewichtes auf $\pm$ 0,01 mg zu steigern, vereinigt demnach die Leistung der gewöhnlichen Waage mit denen einer mittleren Mikrowaage. Ähnliche Instrumente liefern SARTORIUS sowie KUHLMANN.

[3]) Phil. Mag. (6), 49, 113. 1925.

[4]) Vgl. S. 75. Anm. 1.

[5]) Artikel „Methoden d. Mikrochemie" in ABDERHALDENS Handbuch.

[6]) J. chem. Soc. London 125, II, 2198. 1924 und 1926, 840.

Konsolen mit Rand (vgl. Fig. 36) zu stellen und eventuell mit einer Erschütterungsdämpfung zu versehen, wie sie in Kap. 14 für Galvanometer beschrieben ist[1]).

Ferner sind sie vor Temperaturdifferenzen[2]) im Kasten zu schützen, weil diese Luftströmungen verursachen, und können auch durch elektrostatische Ladungen beeinflußt werden. Solche können weitgehend unterdrückt werden, wenn man in den Kasten etwas Pechblende legt[3]).

Die Umkehrung des Prinzips von STEELE und GRANT führt zur Gasdichtebestimmung mit der Waage. Vgl. darüber Kap. 8.

Bestimmung der Masse mit der Waage. Durch den Umstand, daß an einem gegebenen Orte Masse und Gewicht einander streng proportional sind, ist die Waage das genaueste Instrument zur Bestimmung der Masse, obwohl sie, wie erwähnt, unmittelbar nur Kräfte mißt. Als Norm für die Masse dient ein in Paris aufbewahrter Zylinder aus Platin-Iridium, dessen Masse ein Kilogramm genannt wird, und dessen tausendster Teil, das Gramm, g, als Masseneinheit in der Wissenschaft dient. Der Vergleich vorhandener Gewichtssätze mit der Norm kann auf gleiche Weise erlangt werden, wie die Prüfung von Maßstäben; in Deutschland durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

Das Gramm sollte ursprünglich gleich der Masse von einem Kubikzentimeter Wasser bei 4° sein. Eine genaue Bestimmung dieses Verhältnisses ergab, daß die Masse eines Kubikzentimeters Wasser beim Maximum der Dichte 0,99997 g beträgt (mit einem Fehler von ± 0,00002 g). Vgl. Kap. 8.

VIERTES

Temperaturmessung

Temperaturskalen. Die international angenommene hundertteilige Temperaturskala basiert auf der Druckzunahme von Wasserstoff bei konstantem Volum durch Temperaturerhöhung. (Der Druck des Wasserstoffs bei 0° C soll 100 cm Quecksilber betragen.) Die Temperaturzunahme wird direkt proportional der Druckzunahme gesetzt. Ein Grad der internationalen hundertteiligen Skala entspricht dem hundertsten Teil der Druckzunahme, welche ein konstantes Wasserstoffvolum aufweist, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises (0°) auf die Temperatur des unter normalen Bedingungen (siehe unten) siedenden Wassers (100°) gebracht wird.

---

[1]) Vgl. auch F. EMICH, Monatsh. Ch. **36**, 407. 1915.

[2]) EMICH, l. c.

[3]) EMICH und E. SCHWARZ-BERGKAMPF, Z. anal. Ch. **69**, 321. 1926.

Da Wasserstoff bei höheren Temperaturen als thermometrische Substanz ungeeignet ist, so werden die höheren Temperaturen in Deutschland und Frankreich auf eine Skala bezogen, welche die Temperaturzunahme proportional der Druckzunahme von reinem Stickstoff (resp. Luft) setzt.

Die englische gasthermometrische Skala bei höheren Temperaturen basiert auf der Festsetzung, daß gleichen Volumzunahmen von Stickstoff (resp. Luft) bei konstantem Druck gleiche Temperaturzunahmen entsprechen. Außerdem sind in England noch zwei „Platinskalen" in Gebrauch, welche auf der Zunahme des elektrischen Widerstandes von reinem ausgeglühten Platin mit der Temperatur beruhen. Die sog. „Platinskala" schlechtweg setzt die Zunahme der Temperatur direkt proportional der Zunahme des Widerstandes.

In der British-Association-Platinskala erscheint die Temperatur als quadratische Funktion des Platinwiderstandes. Die zur Berechnung der 3 Konstanten der Formel $t = t_0 + aw + bw^2$ erforderlichen 3 Fixpunkte sind der Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers, sowie der Siedepunkt des Schwefels, welcher zu 444,55° angenommen wird[1]).

Die gesetzliche Temperaturskala des Deutschen Reiches (seit 1924) ist zwischen — 183° und + 630° auf das Platinwiderstandsthermometer bezogen, zwischen 630° und 1063° auf das Thermoelement Platin/Platin-Rhodium, darüber hinaus auf das optische Pyrometer. (Vgl. dazu Kap. 19 und 23.)

Vergleich der verschiedenen Skalen. Die internationale Wasserstoffdruckzunahmeskala unterscheidet sich zwischen 0° und 100° innerhalb der Versuchsfehler nicht von der thermodynamischen.

Verglichen mit der thermodynamischen Skala zeigen Wasserstoff- und Stickstoffthermometer für konstanten Druck (1 Atmosphäre) Abweichungen, die aus der folgenden Tabelle[1]) zu ersehen sind.

Thermodynamisch	Helium	Wasserstoff	Stickstoff
— 260	— 260,500	—	—
— 250	— 250,195	—	—
— 225	— 225,077	—	—
— 200	— 200,046	— 200,368	— 205,4
— 175	— 175,028	— 175,230	—
— 150	— 150,018	— 150,139	— 151,35
— 125	— 125,011	— 125,084	—
— 100	— 100,006	— 100,052	— 100,45
— 75	— 75,004	— 75,032	—
— 50	— 50,002	— 50,018	— 50,12
— 25	— 25,001	— 25,007	—
0	0,000	0,000	0,000

[1]) Vgl. besonders HOLBORN, SCHEEL u. HENNING, Wärmetabellen, Braunschweig, F. VIEWEG, 1919 u. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen. V. Aufl. I. Erg.-Bd. S. 675 1927.

Thermodynamisch	Helium	Wasserstoff	Stickstoff
+ 50		+ 50,002	+ 50,24
+ 100		+ 100,000	+ 0,000
+ 200		+ 200,017	+ 200,11
+ 300			+ 300,3
+ 400			+ 400,4
+ 500			+ 500,6
+1000			+1001,6

Meßapparate. Zu Temperaturbestimmungen werden gegenwärtig benutzt: 1. Quecksilber- (überhaupt Flüssigkeits-) Thermometer, 2. Gasthermometer, 3. Dampfdruckthermometer, 4. Widerstandsthermometer, die auf der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur, 5. Thermoelemente, welche auf der Entstehung einer elektromotorischen Kraft beim Erwärmen einer Lötstelle aus verschiedenen Metallen beruhen, 6. Optische Thermometer, welche auf der Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur begründet sind.

Genauigkeit der Temperaturmessung. Die maximale Genauigkeit, mit welcher eine Temperatur bestimmt resp. reproduziert werden kann, ist für die fünf ersten Meßverfahren angenähert gleich; und zwar beträgt die Fehlergrenze für Temperaturen zwischen 0° und 100° etwa ±0,005°, für Temperaturen in der Gegend von 200° etwa ±0,01°, in der Gegend von 300° etwa ± 0,03°, in der Gegend von 400° etwa ± 0,1° und in der Gegend von 500° etwa ± 0,2° (bei 1000° etwa ± 1°). Zur Messung kleiner Temperaturunterschiede eignen sich vor allen die elektrischen Verfahren, da sie (zwischen 0° und 100°) noch Temperaturdifferenzen von etwa 0,000001° wahrzunehmen gestatten, während mit dem Quecksilberthermometer eine kleine Temperaturdifferenz im günstigsten Fall auf ± 0,0002° bestimmt werden kann.

Der mittlere Fehler einer Temperaturbestimmung mit einem gewöhnlichen Laboratoriumsthermometer ist wesentlich größer. Selbst wenn das Thermometer mit einem Normalthermometer verglichen ist und die wichtigsten Fehlerquellen berücksichtigt wurden, beträgt die Genauigkeit zwischen 0° und 100° nur etwa ± 0,02° und entsprechend weniger bei höherer Temperatur (etwa 0,05° bei 200°, etwa 0,5° bei 400°). Stabthermometer sind in sachverständigen Händen etwas genauer als Einschlußthermometer.

Nichtberücksichtigung der wesentlichen Fehlerquellen drückt die Genauigkeit stark herunter. Der Fehler kann zwischen 0 und 100° bis zu mehreren Zehnteln und bei höheren Temperaturen bis zu mehreren (unter Umständen 20 und mehr) ganzen Graden steigen.

Quecksilberthermometer. Trotzdem das Quecksilberthermometer das am wenigsten geeignete Meßinstrument für Temperaturen ist, ist es vorläufig das häufigst gebrauchte wegen der bequemen Ablesung und Handhabung.

Bei der großen Bedeutung, welche die Temperatur bei allen physikalisch-chemischen Vorgängen hat, ist die Kenntnis der Technik der Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer bei allen Untersuchungen auf unserem Gebiet unentbehrlich. Eine etwas ausführlichere Besprechung dieser Technik und der Fehlerquellen ist daher um so mehr gerechtfertigt, als auffallenderweise gerade die Temperaturbestimmungen mit dem Quecksilberthermometer häufig recht sorglos ausgeführt werden.

Die vollständige Durchprüfung eines Quecksilberthermometers ist eine schwierige und langdauernde Sache. Gegenwärtig ist der Experimentator instand gesetzt, sich diese Arbeit zu ersparen, da die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg den Vergleich eingesandter Quecksilberthermometer mit dem Gasthermometer bis zu jedem praktikablen Grade der Annäherung ausführt. Man ist dadurch in der Lage, in jedem Institut ein korrigiertes Normalthermometer zu besitzen, auf welches die Gebrauchsinstrumente bezogen werden, und auch dem privaten Experimentator wird im allgemeinen ein solches Instrument zugänglich sein. Dadurch ist gegenwärtig der wesentlichste Teil der thermometrischen Vorarbeit auf den Vergleich des in Gebrauch zu nehmenden Instruments mit dem Normalthermometer reduziert. Bei Neuankauf von Thermometern, besonders solchen ohne Eichschein, empfiehlt es sich auf folgende Punkte zu achten. Das Gefäß muß nicht schroff in die Kapillare übergehen (besonders bei BECKMANN-thermometern; vgl. Kap. 12, S. 378), die Skala muß sauber geteilt sein. Die Strichbreite betrage etwa $^1/_{20}$ des Intervalles. Man prüfe den Eispunkt und zwei andere bequem herstellbare Temperaturen; sind die Abweichungen grob, so gebe man das Instrument zurück. Bei BECKMANN thermometern kann man einen abgeteilten Faden durchtreiben (Neigen) und damit kalibrieren.

Selbst bei Benutzung eines geeichten Thermometers muß man die wichtigsten Fehlerquellen kennen und berücksichtigen, wenn die erreichbare Genauigkeit von 1—2 Hundertstelgraden zwischen 0° und 100° wirklich erreicht werden soll und wenn bei höheren Temperaturen grobe Fehler von einigen Graden vermieden werden sollen.

Die wichtigsten Fehlerquellen sind: 1. die „Nachwirkungserscheinungen" des Glases, 2. der „herausragende Faden", 3. der tote Gang und 4. das Abdestillieren des Quecksilbers.

Die **„Nachwirkungserscheinungen“**[1]) haben zur Folge, daß das Volum des Thermometergefäßes nicht bloß von der jeweiligen Temperatur, sondern von der Vorgeschichte des jeweiligen Zustandes abhängt. Man unterscheidet zweierlei Arten von solchen Volumänderungen: 1. eine nichtumkehrbare, welche in einer relativ langsam fortschreitenden dauernden Volumverringerung zum Ausdruck kommt, und 2. eine umkehrbare, relativ rascher erfolgende Volumzunahme beim Erhitzen und Volumabnahme beim Abkühlen, die aber immerhin noch wesentlich langsamer erfolgt als die Temperatureinstellung. Infolge dieser Vorgänge zeigt ein Thermometer 1. ein allmähliches, fast paralleles Ansteigen der Fixpunkte gegenüber der fest gedachten Skala resp. ein allmähliches (scheinbares) Sinken der Skala gegenüber der fest gedachten Kapillare, 2. darüber gelagert und wahrscheinlich ganz unabhängig davon ein zeitliches Nachhinken des Volums beim Übergang von einer Temperatur zur anderen. Diese Nachwirkung ist durch irgendeine von der Temperatur reversibel abhängige Zustandsänderung des Glases bedingt. Bei den bekannten Glassorten hat für eine gegebene Temperatur der Zustand, der bei einer höheren Temperatur stabil wäre, ein größeres spezifisches Volum, der Zustand, der bei einer niedrigeren Temperatur stabil wäre, ein kleineres Volum, verglichen mit dem Zustand, der bei der betrachteten Temperatur stabil ist. Wird daher ein Thermometer längere Zeit z. B. bei 100° gehalten, so daß sein Glas den Zustand Z_{100} angenommen hat, und dann rasch auf 0° gebracht, so nimmt das Glas zwar rasch die Temperatur 0° an, und sein Volum nimmt dementsprechend ab, aber das Glas verbleibt noch zum allergrößten Teil im Zustande Z_{100}. Sein Volum entspricht also dem Zustand Z_{100} bei der Temperatur 0° und ist größer als das Volum des bei 0° stabilen Zustandes Z_0: die Quecksilberkuppe steht niedriger, als sie nach Erreichung des stabilen Zustandes stehen würde. Der „Eispunkt ist deprimiert“ gegenüber dem „stabilen Eispunkt“, und diese „Depression“ verschwindet nur langsam im Laufe der Zeit[2]). (Nähere Angaben hierüber siehe weiter unten.)

---

[1]) Vgl. hierüber: GUILLAUME, Thermométrie de précision; PERNET-WINKELMANN, WINKELMANNS Handbuch der Physik, 2. Aufl. III, 25; WIEBE, Mech. Ztg. 1912, 21 u. 33.

[2]) Man kann sich von den hier in Betracht kommenden Verhältnissen durch folgende für den Chemiker anschauliche Hypothese ein Bild machen: Das amorph erstarrte Glas wird langsam unter Volumabnahme kristallinisch (dauernder Fixpunktanstieg), um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist und je näher das Glas dem Endzustand ist, außerdem stellen sich bei jeder Temperatur Gleichgewichte zwischen Na- und K-Silikat ein, die indes zu ihrer Einstellung merklich Zeit erfordern; die Einstellungszeit ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. Ganz ähnlich würde sich ein Gemenge von Chromsulfat mit Kaliumpersulfat verhalten. Ein solches Gemenge zeigt eine allmähliche sehr langsame Oxydation zu Chromat, daneben ein Nachhinken

Die Größenordnung der in Betracht kommenden Änderungen und Änderungsgeschwindigkeiten kann man aus folgenden angenäherten Daten entnehmen.

a) Der bleibende Gesamtanstieg, den ein frisch hergestelltes Thermometer durch längeres Erhitzen im Laufe der Zeit erleidet, kann bei (kalifreiem) Hartglas (Jenaer Normalglas 16''', 59''' und französisches verre dur) auf 5°—10°, bei gewöhnlichem Glas auf 10°—20° geschätzt werden.

Sofern es sich nicht um künstlich gealterte Instrumente handelt, beträgt bei Hartglasthermometern der Anstieg

bei Zimmertemperatur im ersten Jahr	0,03°,	im zweiten	0,01°,		
bei 100° am ersten Tage	0,1°,	am zweiten	0,05°,	am dritten	0,02°
bei 200° in den ersten 10 Stunden	0,4°,	in den zweiten	0,2°,	in den dritten	0,1°,
bei 360° in den ersten 10 Stunden	2,5°,	in den zweiten	1°,	in den dritten	0,5°.

Bei gewöhnlichem Glas sind die entsprechenden Zahlen etwa fünfmal so groß.

Die aus der dauernden Volumkontraktion entspringende Unsicherheit in der Temperaturmessung kann man sehr verringern, wenn man das Thermometer vor der Ingebrauchnahme resp. vor der Eichung möglichst lange (mehrere Tage) einer möglichst hohen Temperatur aussetzt und ganz langsam abkühlt (künstliches Altern). Bessere Thermometer werden meist schon vom Glasbläser einem künstlichen Altern unterworfen, ebenso Thermometer, welche von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht werden. (Abwechselndes Erwärmen und Abkühlen soll die Erreichung des Endzustandes beschleunigen[1].)

Diese Vorsichtsmaßregel ist um so unerläßlicher, je höher die Temperaturen sind, welche mit dem Thermometer gemessen werden sollen. In letzterem Falle ist eine zeitweilige Kontrolle der Eispunktslage unbedingt erforderlich.

Sollte nach einer längeren Messungsreihe der Eis- oder Siedepunkt einen merklichen Anstieg erfahren haben, so kann seine Lage für die zwischenliegenden Zeiten linear interpoliert werden.

b) Die Werte für die umkehrbaren Volumänderungen sind genauer untersucht. Die Eispunktsdepression (der Unterschied zwischen der Einstellung des Quecksilberfadens auf der Skala eines erwärmt gewesenen Thermometers fünf bis zehn Minuten nach demEinbringen in schmelzendem

zwischen violettem und grünem Chromsalz bei Temperaturänderungen. Vgl. analoge Erscheinungen beim Schmelzen und Erstarren von Gelatinelösungen (v. SCHROEDER, Z. physikal. Ch. **45**, 75. 1902). Andere Hypothesen: Veröff. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt, Bd. II, p. 75 (Fußnote).

[1]) Vgl. MARCHIS, Z. physikal. Ch. **37**, 553 u. 605. 1901.

Eis und der Einstellung nach wochenlangem Verweilen in schmelzendes Eis) hängt von der Dauer und Höhe der vorangegangenen Erwärmung und von der Glassorte ab.

Wurde das Thermometer vorher einige Zeit bei 100° gehalten, so beträgt die Depression für Jenaer Normalglas 16''' und verre dur etwa 0,10°, für Jenaer 59''' 0,04° und kann für andere Temperaturen nach einer linearen Formel berechnet werden: $\Delta = 0{,}001\, t$, resp. $= 0{,}0004\, t$, wo t die vorangegangene Temperatur bedeutet. Bei gewöhnlichem Glas beträgt die Depression für 100° 0,2°—0,5° und kann für andere Temperaturen nach der quadratischen Formel $\Delta = 0{,}00002\, t^2$ bis $0{,}00005\, t^2$ berechnet werden.

Die nachwirkende Volumvergrößerung beim Übergang von einer niedrigen Temperatur zu einer höheren verschwindet bei kalifreiem Hartglas relativ rasch: bei 100° nach weniger als einer Minute, bei 50° nach einigen Minuten; bei Zimmertemperatur nach einer halben Stunde ist der definitive Volumzustand (bis auf weniger als 0,01°) erreicht. Bringt man dagegen ein erhitzt gewesenes Thermometer auf eine niedrigere Temperatur, so verschwindet die Volumerweiterung viel langsamer. Bei Hartglas ist die Hälfte der erfahrenen Volumerweiterung bei 0° in etwa 1 bis 2 Tagen, 90% in etwa 8 Tagen verschwunden. Bei Zimmertemperatur sind die bezüglichen Zeiten etwa 12 Stunden und 2 Tage, bei 100° bzw. 3 Stunden und 12 Stunden. Bei gewöhnlichem Thüringer Glas sind die entsprechenden Zeiten etwa fünfzehn- bis zwanzigmal so groß.

Die Unsicherheit, welche durch diese nachwirkende Volumänderung des Glases bedingt ist, wird dadurch eliminiert, daß man den Volumzustand des Glases zur Zeit der definitiven Temperaturablesung berücksichtigt. Von dem jeweiligen Volumzustand verschafft man sich Kenntnis, indem man entweder 1. unmittelbar auf die Temperaturmessung eine Eispunktsbestimmung folgen läßt oder 2. indem man dem Glase einen bestimmten Zustand erteilt durch vorangehendes Erwärmen auf eine bestimmte höhere Temperatur oder 3. indem man nach Maßgabe der oben mitgeteilten Zahlen den jeweiligen Volumzustand aus der Vorgeschichte des Thermometers rechnerisch interpoliert[1]).

Das erste Verfahren ist stets anwendbar und gibt die sichersten Resultate, da es auch etwaige dauernde Volumänderungen berücksichtigt. Es wird daher bei allen Präzisionsmessungen anzuwenden sein. Zu Präzisionsmessungen eignen sich deshalb nur Thermometer, die eine Eispunktsbestimmung ermöglichen. Das zweite eignet sich nur für Messungen bei niedrigen

---

[1]) Über „Kompensationsthermometer" von SCHOTT, welche praktisch frei von vorübergehenden Volumnachwirkungen sein sollen, siehe W. HOFFMANN, Z. Instr. **17**, 257. 1897; WIEBE, ebenda **30**, 245. 1910; C. RICHTER, Mech. Ztg. **1910**, 157.

Temperaturen (in der Nähe von 0°), weil bei höheren die beim Erhitzen erfahrene Volumzunahme zu rasch verschwindet. Aus demselben Grunde muß die Messung möglichst rasch der Erwärmung folgen. Zur vorangehenden Erwärmung wird das Thermometer eine halbe Stunde lang in siedendem Wasser gehalten. Die dritte Methode endlich ist hauptsächlich da anwendbar, wo das Thermometer vor der Ablesung längere Zeit angenähert bei der betreffenden Temperatur gehalten wurde. Die Zeit kann um so kürzer sein, je höher die Temperatur ist. Sie ist ferner viel kürzer, wenn das Thermometer von niedrigeren auf höhere Temperaturen gebracht wird, als im umgekehrten Fall. Dies Verfahren wird man manchmal anzuwenden haben, wenn das Thermometer fest in den Apparat eingebaut ist. Man versäume nicht, am Anfang und am Ende einer längeren Versuchsreihe den Eispunkt unter definierten Bedingungen zu bestimmen (s. o.).

Korrektur für Glasausdehnung. Wenn ein Thermometer bezüglich Kapillare und Fixpunkte kalibriert ist, bleibt noch die Korrektur für die Glasausdehnung zu berücksichtigen. Diese variiert natürlich mit der Glassorte und soll, wenn möglich, bereits bei der Anfertigung des Instrumentes in Rücksicht gezogen werden. Ist dies unterblieben, so können — abgesehen von 0° und 100° — Fehler auftreten, die bei etwa 40° maximale Beträge von etwa 0,1° bei Jenaer Glas 16''', 0,04 bei 59''' annehmen. Unterhalb 0° und oberhalb 100° sind sie wesentlich größer.

Korrektur für Über- und Unterdruck. Infolge der Elastizität der Glaswand tritt eine Verschiebung des Nullpunktes und damit eine konstante additive Korrektur auf, wenn das Thermometer dem statischen Überdruck einer Flüssigkeit — beim Eintauchen — ausgesetzt wird oder in einem evakuierten Gefäß gasdicht eingesetzt ist. Die Größe des Effektes hängt vom Glasmaterial sowie Größe und Wandstärke der Kugel ab und muß empirisch ermittelt werden. SMITH und MENZIES[1]) fanden Senkungen von 0,1 bis 0,17°, wenn der Druck von 748 auf 20 mm Hg erniedrigt wurde. Vgl. auch S. 109, Anm. 2.

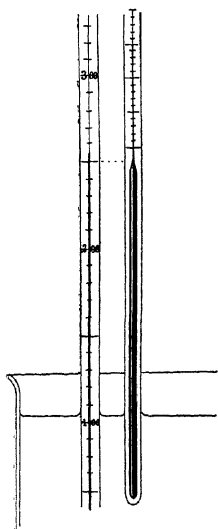
Der herausragende Faden. Zu sehr erheblichen Fehlern kann die Nichtberücksichtigung des „herausragenden Fadens" führen. Das Thermometer kann häufig nicht vollständig auf die zu messende Temperatur gebracht werden, sondern es ragt ein längerer oder kürzerer Teil aus dem erwärmten Raum heraus. Dann muß durch Rechnung die Verlängerung bestimmt werden, welche der herausragende Faden erfahren würde, wenn er auf die Temperatur der Kugel gebracht würde. Dieses ergibt sich in Graden aus dem Ausdruck $(\alpha-\beta)h(t-t_0)$, wo α der Ausdehnungskoeffizient

[1]) J. Am. chem. Soc. 32, 905. 1910.

des Quecksilbers, β der des Glases, h die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t_0 dessen mittlere Temperatur und t die abgelesene Temperatur ist[1]. Der Faktor $(\alpha - \beta)$ hat für Thüringer Glas, für Jenaer Normalglas (16''') und französisches Hartglas den Wert 0,000156, für Jenaer schwerschmelzbares Borosilikatglas 59''' den Wert 0,000164.

Der unsichere Teil dieser Korrektion liegt in der Bestimmung der mittleren Temperatur t_0 des herausragenden Fadens, denn man erhält verschiedene Temperaturen mittels eines angelegten Thermometers, je nachdem man es etwas höher oder tiefer anlegt.

Fig. 42.
Fadenthermometer

Weit bessere Dienste leistet für diesen Zweck ein sog. Fadenthermometer[2], d. i. ein Thermometer mit sehr langem Quecksilbergefäß. Dasselbe wird dicht neben dem Hauptthermometer so angebracht (Fig. 42), daß der Beginn der Teilung etwa 1 cm tiefer als die Quecksilberkuppe des Hauptthermometers steht[3]. Das untere Ende des Gefäßes des Fadenthermometers taucht in das Temperaturbad.

Für die Länge des herausragenden Fadens ist in diesem Fall die Anzahl der Grade des Hauptthermometers zu setzen, welche gleich der Länge des Gefäßes des Fadenthermometers ist. (In Fig. 42 ist $h = 190°$.) Ist die Kapillare des Hauptthermometers mit Erweiterungen versehen (sog. Thermometer mit unterdrückter Skala), so müssen diese mit Quecksilber gefüllten Erweiterungen ganz eintauchen.

---

[1] Ausgerechnete Tabellen bei RIMBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 3072. 1889 und besonders bei DIMMER, Wiener Ak. Ber. 122, II A 1439 und 1679, 1917 (ref. Z. Instr. 34, 314. 1914). Die DIMMERschen Tabellen zitiert in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl. 1923.

[2] MAHLKE, Wied. Ann. 53, 987. 1894; Z. Instr. 13, 58. 1893; BUCKINGHAM, Bl. Bur. Stand. 8, 237. 1911. Siehe auch SCHLÜTER, Ch. Ztg. 39, 177. 1915; ADAM, Z. Instr. 27, 101. 1907.

[3] Die genauere Bedingung lautet: Das Fadenthermometer soll in einer solchen Höhe aufgehängt werden, daß, wenn man das in seiner Kapillare enthaltene Quecksilber noch in das verlängerte Gefäß aufgenommen denkt, dann das obere Ende des Gefäßes des Fadenthermometers mit der Quecksilberkuppe des Hauptthermometers in derselben Horizontale liegt. Es läßt sich am Fadenthermometer eine Hilfsteilung für Erfüllung dieser Bedingung anbringen; die Korrektur ist dann unmittelbar abzulesen.

Um für alle Temperaturen und für verschiedene Längen des herausragenden Fadens dies Verfahren anwenden zu können, wird man mehrere Fadenthermometer anlegen müssen[1]).

Da alle diese Korrektionsmethoden mehr oder weniger unsichere Ergebnisse liefern, so ist es am besten, den Fehler selbst nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies gelingt einerseits durch passende Anordnung des Versuchs, andererseits durch die Benutzung von Thermometern mit kurzer Skala, die nur je 20° oder 50° umfaßt, so daß jedesmal nur ein kleiner Anteil des Fadens hervorragt. Thermometer der letzten Art sind namentlich von ZINCKE für die Bestimmung hochliegender Siede- und Schmelztemperaturen organischer Verbindungen eingeführt worden. Sie werden von der P. T. Reichsanstalt geeicht. Den gleichen Vorteil gewähren Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung (sog. metastatische Thermometer). Näheres siehe im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen.

Endlich kann man nach dem Vorgang von RICHARDS und WELLS[2]) den herausragenden Stiel des Thermometers mit einem Mantel umgeben, in welchem eine Flüssigkeit von konstanter und gemessener Temperatur zirkuliert. Je näher diese Temperatur der zu messenden ist, um so kleiner wird die Korrektion.

Der „tote Gang“. Eine Eigentümlichkeit, die insbesondere bei Thermometern mit feiner Röhre sehr bedenkliche Fehler bewirken kann, ist der tote Gang. Ein Thermometer zeigt bei derselben Temperatur einen niedrigeren Stand, wenn es ihn aufsteigend, und einen höheren, wenn es ihn absteigend erreicht hat. Es rührt dies von den kapillaren Widerständen her, welche der feine Quecksilberfaden erfährt, und durch welche die Elastizität des Gefäßes verschieden beansprucht wird, je nachdem diese Widerstände einen Über- oder einen Unterdruck bewirken. Nach den Versuchen von PFAUNDLER ist, wie auch zu erwarten war, der Betrag und die Unregelmäßigkeit des toten Ganges viel größer für absteigende als für aufsteigende Temperaturen; daraus ergibt sich die Regel, bei der Messung von Temperaturunterschieden stets in einem Sinne die Einstellung zu bewirken, und zwar, wenn es irgend möglich ist, durch aufsteigende Temperaturen. Letzteres läßt sich fast immer erreichen, z. B. indem man das Thermometer aus der zu messenden Flüssigkeit nimmt und es um ein Geringes abkühlt. Durch Anklopfen (senkrecht zur Thermometerachse) und ähnliche Erschütterungen des

[1]) Über ein nomographisches Verfahren zur Ermittelung der Fadenkorrektur auf Grund der Tabellen von DIMMER (s. o.) vgl. E. BERL u. A. KULLMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 815. 1927.

[2]) Z. physikal. Ch. 56, 358. 1906; ferner DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, Z. physikal. Ch. 90, 523. 1915.

Thermometers unmittelbar vor der Ablesung beseitigt man gleichfalls den größten Teil des toten Ganges. Geräte dazu in Kap. 12.

Abdestillieren des Quecksilbers. Insbesondere bei der Messung höherer Temperaturen (schon von 100° aufwärts) kann bei zu kurzem herausragenden Faden eine merkliche Destillation von der Kuppe aus eintreten, wodurch erhebliche Fehler verursacht werden können. Durch Aufdenkopfstellen des Thermometers und vorsichtiges Aufstoßen auf die Hand kann man meist die abdestillierte Quecksilbersäule mit der Hauptmasse wieder vereinigen. Bei hochgradigen mit CO_2 oder N_2 gefüllten Thermometern (s. S. 115), bei denen allerdings das Abdestillieren schwieriger eintritt, läßt sich der Schaden meist nicht wieder gutmachen. Man kann versuchen, das Thermometer so stark zu erhitzen, bis das Quecksilber eben in die obere Erweiterung tritt. Erfolgt hierbei keine Vereinigung mit dem abdestillierten Tropfen, so kann man immer noch das Thermometer zu weniger genauen Messungen benutzen, indem man (nach erneuter Eispunktbestimmung) die Kuppe des zusammenhängenden Fadens abliest.

Die Ablesung eines Thermometers geschieht zweckmäßig mit der Lupe[1]) oder noch besser mit Ablesemikroskop (resp. Fernrohr), welches mit Okularmikrometer versehen ist.

Trägheit der Einstellung. Wenn ein Thermometer nicht gleich die Temperatur des zu messenden Objektes hat, so braucht es je nach Umständen verschiedene Zeiten zur Einstellung. Bestimmend für deren Dauer sind außer den Ursachen des „toten Ganges" der anfängliche Temperaturunterschied, sowie Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Instrument und Objekt. In einer Flüssigkeit wird ein Thermometer sich rascher einstellen als in Luft, weil diese kleinere Wärmekapazität hat; ebenso wird die Zeit kürzer, wenn das Objekt bewegt wird (Strömung), als wenn es ruht. In einer kräftig gerührten Flüssigkeit ist die Hälfte des jeweiligen Temperaturunterschiedes zwischen Thermometer und Bad verschwunden in etwa 3—10 Sekunden, in einer ungerührten in etwa 15—30 Sekunden, in einem bewegten Gase in etwa 3—10 Minuten, in einem stagnierenden Gase etwa 15—30 Minuten[2]). Verminderung der Wandstärke des Thermometerkörpers hat den gleichen Effekt. Kann man alle diese bestimmenden Umstände messen, so ergibt

[1]) Lupen mit Vorrichtung zum Anklemmen an das Thermometer sind im Handel zu haben. Ihre Brennweite ist meist gering, so daß man mit dem Auge sehr nahe kommen muß. Es empfiehlt sich deshalb die Einfügung einer Blende vor dem Objekt, um Parallaxenfehler zu vermeiden.

[2]) Vgl. dazu HARTMANN, Z. Instr. 17, 14 u. 129. 1897; JAEGER u. v. STEINWEHR, Z. physikal. Ch. 53, 150. 1905; 54, 428. 1906; MEISSNER, Z. Instr. 31, 227. 1911; N, Z. physikal. Ch. 30, 348. 1899; SCHMIDT, Meteorol. Z. 27, 400. 1910.

sich eine für jedes Instrument charakteristische Größe, der Trägheitskoeffizient.

Die Erscheinung spielt eine Rolle bei der Messung sehr kleiner Temperaturunterschiede, welche mit langsamer Veränderung des Objektes verbunden ist (vgl. Präzisionskryoskopie, Kap. 12), und bei der meteorologischen Bestimmung von Lufttemperaturen.

Man kann ein Thermometer ohne Gefahr aus einem Flüssigkeitsbad ins andere bringen, wenn der Temperaturunterschied nicht mehr als 50° beträgt.

Bestimmung einer Temperatur mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometers[1]. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt vergleicht eingesandte Thermometer aus Hartgläsern mit dem Gasthermometer. In der Korrektionstabelle wird ferner die Depression des Eispunktes von einhalbstündiger Erwärmung auf 100° mitgeteilt. Die Korrektionen gelten für eine vertikale[2] Lage des vollständig eingetauchten Thermometers und beziehen sich auf den „stabilen" Volumzustand des Glases, welchen es nach längerem Verweilen bei der betreffenden Temperatur annehmen würde[3]. Sie sind also auch ohne weiteres zu benutzen, wenn das Thermometer von einer niedrigeren Temperatur auf die zu messende höhere gebracht wurde. (Vgl. S. 102.) War dagegen das Thermometer vorher auf eine höhere Temperatur erwärmt gewesen, so muß bei genauen Messungen der Volumzustand des Glases bei der Ablesung durch eine nachherige Eispunktbestimmung ermittelt und in Rechnung gebracht werden. Ebenfalls durch Eispunktsbestimmungen für einen bekannten Volumzustand kann eine etwaige dauernde Volumkontraktion ermittelt werden.

Beispiel: Ein von der P. T. R. geprüftes Laboratoriumsthermometer aus 16‴ hatte folgende Korrektionstabelle:

[1] Grützmacher, Wied. Ann. 68, 772. 1899; Scheel, Beibl. zu Z. Instr. 17, 91, 97, 105. 1987.

[2] Wird das Thermometer in horizontaler Lage benutzt, so muß von der Ablesung ungefähr $l \times 0{,}0013°$ abgezogen werden, wenn l die Länge des Quecksilberfadens in Zentimetern ist. Bei sehr feinen Instrumenten, deren Gefäß zwecks raschen Wärmedurchganges dünnwandig gearbeitet ist, kann diese Korrektur wesentlich größer sein. Vgl. auch S. 105.

[3] Neuerdings werden die Korrektionen auf Wunsch auch bei Laboratoriumsthermometern auf den jeweiligen (unmittelbar nach der Messung zu findenden) Eispunkt bezogen. Im Prüfungsschein für „Hauptnormalthermometer" werden alle Korrektionen (Kaliber, Gradwert, Gasthermometer, Eispunkt, innerer und äußerer Druck) einfach angegeben.

„Die Angaben des Thermometers sind zur Zeit der Prüfung (1894)

in	der	Nähe	von	0°	um	0,12°	zu	hoch
„	„	„	„	10°	„	0,13°	„	„
„	„	„	„	20°	„	0,14°	„	„
„	„	„	„	30°	„	0,15°	„	„
„	„	„	„	40°	„	0,13°	„	„
„	„	„	„	50°	„	0,12°	„	„
„	„	„	„	60°	„	0,12°	„	„
„	„	„	„	70°	„	0,10°	„	„
„	„	„	„	80°	„	0,09°	„	„
„	„	„	„	90°	„	0,09°	„	„
„	„	„	„	100°	„	0,10°	„	„

Die Depression nach einhalbstündigem Erhitzen auf 100° wurde zu 0,06 ermittelt.“

Mit diesem Thermometer wurde 1907 ein Schmelzpunkt bestimmt. Der Faden stand bei 38,85°. Die Länge des herausragenden Fadens betrug etwa 27°, die Temperatur des Zimmers war 18°. Da die Gradlänge etwa 4 mm betrug, so findet man aus der Tabelle die Korrektion für den herausragenden Faden zu + 0,17°. Dieselbe Korrektion ergab sich mit Hilfe eines Fadenthermometers. Bei vollständig eingetauchtem Faden wäre die Einstellung also 38,85° + 0,17° = 39,02°. Da das Thermometer vorher monatelang bei Zimmertemperatur gelegen hatte und die Schmelzpunktsbestimmung über eine halbe Stunde dauerte, so kann angenommen werden, daß der der Temperatur von 40° entsprechende Volumzustand bei der Ablesung bereits erreicht war. Wenn also seit der Prüfung keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hätte, so wäre die korrigierte Schmelztemperatur = 39,02° — 0,13° = 38,89° zu setzen. Zur Sicherheit wurde unmittelbar nach der Schmelzpunktsbestimmung eine Eispunktsbestimmung gemacht. Der Faden stellte sich bei + 0,15° ein. Wenn keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hätte, so müßte der Eispunkt nach einer vorherigen Erwärmung auf etwa 40° bei + 0,12° — 0,0006 × 39° = 0,10° liegen. Es hat also im Laufe der dreizehn Jahre Volumkontraktion stattgefunden, welche einer scheinbaren Senkung der Skala um 0,05° entspricht. Im Jahre 1907 sind mithin alle Korrektionen um 0,05° zu vergrößern[1]), in den vorausgegangenen Jahren proportional weniger (0,004° pro Jahr).

[1]) Allgemein sind alle Korrektionen um den Betrag $\varepsilon_0 - \varepsilon_t - \frac{\Delta \cdot t}{100}$ zu verbessern, wenn ε_0 den Eispunkt zurzeit der Prüfung, ε_t den nach der Temperatur t beobachteten Eispunkt, Δ die Depression nach einhalbstündigem Erwärmen auf 100° bedeuten. Dies gilt indes nur für Korrektionstabellen, die, wie die obige, sich auf den „stabilen“ Volumzustand beziehen.

Die korrigierte Schmelztemperatur ist also 38,89° — 0,05° = 38,84°. Übersichtlich gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen:

Abgelesene Einstellung	38,85°
Korrektion wegen herausragenden Fadens	+ 0,17°
Korrektion laut Korrektionstabelle	— 0,13°
Korrektion wegen Eispunktshebung	— 0,05°
	38,84°

Die Genauigkeit dieses Resultates beträgt wegen der Unsicherheit der einzelnen Korrektionen etwa ± 0,02°.

Thermometrie mit nachfolgender Nullpunktbestimmung. Wie S. 105 erwähnt, sollte bei Präzisionsmessungen auf jede Temperaturbestimmung unmittelbar eine Eispunktsbestimmung folgen. Man kann sich für jedes geprüfte Laboratoriumsthermometer eine Korrektionstabelle einrichten, welche die an der Differenz: Temperaturablesung minus Eispunkt anzubringenden Korrekturen enthält. Eine derartige Korrektionstabelle behält jahrzehntelang ihren Wert, da sie nur Bestandteile enthält (Kaliber, Gradwert usw.), welche von der Vorgeschichte des Thermometers nicht merklich beeinflußt werden. Die zeitlich veränderlichen Bestandteile (dauernde Kontraktion, vorübergehende Eispunktsdepression) sind aus der Tabelle eliminiert und werden durch die Eispunktsbestimmung berücksichtigt.

Es bezeichne L_t die Skalenablesung bei der Messung, ε_t den unmittelbar darauf bestimmten also zur Temperatur t gehörigen Eispunkt (d. i. die Skalenablesung bei der Eispunktsbestimmung); K_h die Korrektion wegen des herausragenden Fadens, K_t die Korrektion laut Korrektionstabelle, so ist die korrigierte Temperatur (t)

Wenn man sich eine derartige Korrektionstabelle für K_t nicht direkt von der P. T. R. herstellen läßt, so kann man sie etwas ungenauer auch rückwärts aus einem gewöhnlichen Prüfungsschein berechnen.

Es ist nämlich $K = (K_t - K_\varepsilon) - \frac{\Delta \cdot t}{100}$, worin K_t und K_ε die von der P. T. R. in üblicher Weise angegebenen Korrektionen für die Temperaturen $t°$ und 0°, Δ die ebenfalls in jedem Prüfungsscheine angegebene Eispunktsdepression für halbstündiges Erwärmen auf 100° bedeuten. Die Vorzeichen sind zu beachten.

In unserem Beispiel würde sich die Tabelle für K folgendermaßen (in 0,01°) berechnen.

t	K_t	$-K_\varepsilon$	$\frac{-\Delta \cdot t}{100}$	$= K$
				abgerundet auf 0,01°
0°	—0,12	+0,12	—0	0,00
10°	—0,13	+0,12	—0,006	—0,02
20°	—0,14	+0,12	—0,012	—0,03
30°	—0,15	+0,12	—0,018	—0,05
40°	—0,13	+0,12	—0,024	—0,03
50°	—0,12	+0,12	—0,030	—0,03
60°	—0,11	+0,12	—0,036	—0,03
70°	—0,10	+0,12	—0,042	—0,02
80°	—0,09	+0,12	—0,048	—0,02
90°	—0,09	+0,12	—0,054	—0,02
100°	—0,10	+0,12	—0,060	—0,04

Die Korrektur der Temperaturbestimmung im Beispiel sieht folgendermaßen aus:

Ablesung L_t	+ 38,85
Eispunkt E_t	+ 0,15
rohe Temperatur $L_t - E_t$	38,70
Korrektion wegen herausragenden Fadens K_h . .	+ 0,17
Korrektur laut Tabelle K_t	— 0,03
demnach korrigierte Temperatur	38,84

Eispunktsbestimmung. Möglichst reines Eis[1]) wird in einem reinen Mörser oder mittels eines reinen Messers feingestampft resp. geschabt. Dieses feinzerteilte Eis wird mit destilliertem Wasser abgespült und zu einem dicken Brei angerührt. Das zum Abspülen und Anrühren verwendete destillierte Wasser ist zweckmäßig vorher auf 0° oder noch besser unter 0° abgekühlt. Der Eisbrei kommt in ein Becherglas von etwa 250 cm³, das zweckmäßig seinerseits in einem größeren ebenfalls mit Eis gefüllten steht. Ist man im Besitz von DEWARgefäßen, so können diese zur Aufnahme des Eisbreies dienen.

Das Thermometer wird bis über den Nullpunkt in den Eisbrei gesteckt und nach genügender Zeit (siehe Einstellungszeit) unter leichtem seitlichen Anklopfen abgelesen. Beim Ablesen wird es für kurze Zeit bis etwas über den Nullpunkt aus dem Eisbrei herausgezogen. Die Ablesung wird nach mehrmaligem Versenken in den Eisbrei nach einiger Zeit wiederholt.

Eichung des Quecksilberthermometers. Ein jedes Thermometer besitzt Kaliber- und Skalafehler und muß vor dem Gebrauch geeicht werden. Dies

[1]) Bei Kunsteis kann man meist mit genügender Zuverlässigkeit auf die Reinheit des Eises schließen, wenn das Schmelzwasser mit Silberion keine Chlorionreaktion zeigt.

kann auf drei Wegen geschehen. 1. Durch Vergleichung mit einem geprüften Thermometer, 2. durch Bestimmung einer Anzahl von Fixpunkten, 3. durch direkte Bestimmung des Kaliber- und Skalafehlers an verschiedenen Stellen der Skala. Der bequemste und häufigst angewandte Weg ist der erste.

Vergleichung eines Thermometers mit einem Normalthermometer. Beide Thermometer werden in ein größeres Gefäß mit einer Flüssigkeit gehängt. Bis 100° dient Wasser[1]), bis etwa 250° Paraffinöl resp. geschmolzenes festes Paraffin, darüber hinaus eine geschmolzene Lösung von Kali- und Natronsalpeter[2]). Die Quecksilberkugeln beider Thermometer müssen dicht beieinander sein. Das Temperaturbad wird dauernd gut gerührt und seine Temperatur während der Messung langsam erhöht (etwa ein kleinstes Teilungsintervall pro Minute). Abgelesen wird mit Lupe oder Fernrohr, wobei die Zehntel des kleinen Intervalls geschätzt werden. Vor dem Ablesen wird angeklopft. Die Korrektur für den herausragenden Faden ist gering, wenn gleichviel Grade bei beiden Thermometern herausragen. Die Volumnachwirkungen des Glases müssen nach Maßgabe des S. 102 und folg. Gesagten für jedes Thermometer in Rechnung gezogen werden. Falls das zu vergleichende Thermometer aus derselben Glassorte besteht, wie das Normalthermometer, können diese Korrektionen verschwindend klein gemacht werden, wenn man vor Beginn des Vergleiches beiden Thermometern denselben Volumzustand erteilt (etwa durch halbstündiges Verweilenlassen in siedendem Wasser oder durch langes Verweilenlassen bei Zimmertemperatur) und sie dann im Verlauf des Vergleiches ganz gleich behandelt.

Beim Vergleiche bei höherer Temperatur trägt man der dauernden Volumverkleinerung Rechnung, indem man vor und nach dem Vergleich den Eispunkt unter gleichen Umständen bestimmt und für die zwischenliegenden Zeiten die Eispunktlagen interpoliert.

Eichung mit Hilfe einer Reihe von Fixpunkten. Zwischen 0° und 100° können folgende Umwandlungspunkte[3]) (scheinbare Schmelzpunkte) zum Eichen dienen. Die Temperaturen sind auf die Wasserstoffskala bezogen.

[1]) Über Dampfbäder für den Vergleich von Thermometern siehe Z. anal. Ch. **30**, 1.

[2]) Als Gefäßmaterial eignet sich bis 500° Duranglas, weiterhin Porzellan. Zur Erhitzung benutzt man am besten einen elektrischen Ofen. Die Schmelzen müssen vor dem Erstarren ausgegossen werden, sonst sprengen sie das Gefäß.

[3]) TH. W. RICHARDS u. J. B. CHURCHILL, Z. physikal. Ch. **28**, 313. 1899; TH. W. RICHARDS u. R. CL. WELLS, daselbst **43**, 465. 1903; **56**, 348. 1906; TH. W. RICHARDS u. F. WREDE, daselbst **61**, 313. 1907; RICHARDS u. KELLEY, J. Am. chem. Soc. **33**, 847. 1911. Für Temperaturen unter 0° siehe RICHARDS u. JACKSON, daselbst **56**, 362. 1906.

$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow 6H_2O$	19,525
$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow 4H_2O$	19,987
$Na_2CrO_4 + 6H_2O \rightarrow 4H_2O$	25,90°
$Na_2SO_4 + 10H_2O$	32,383 ± 0,001
$+ 10H_2O \rightarrow 1H_2O$	35,2
$O_3 + 5H_2O$	47,9
NaBr $2H_2O$	50,674 ± 0,005
$MnCl_2$ $4H_2O$	58,089 ± 0,005
Na_3PO_4	73,3
$8H_2O$	77,9

Es werden unter gutem Rühren die Schmelzpunkte und nicht die Erstarrungspunkte beobachtet.

Der Schmelzpunkt des Naphthalins ist von LANDOLT[1]) sehr sorgfältig gemessen und = 80,03 gefunden worden.

Ferner können folgende Erstarrungspunkte S und Siedepunkte K dienen[2]).

*Sauerstoff (K)	$-183,00 + 0,0126\,(B - 760) - 0,0000065\,(B - 760)^2$
*Kohlendioxyd (K)	$-78,50 + 0,01595\,(B - 760) - 0,000011\,(B - 760)^2$
*Quecksilber (S)	$-38,87$
**Naphthalin ( )	$217,96 + 0,058\,(B - 760)$
**Zinn (S)	231,85
**Benzophenon (K)	$305,9 + 0,063\,(B - 760)$
**Cadmium (S)	320,9
Quecksilber (K)	$356,9 + 0,075\,(B - 760)$
**Zink (S)	419,45
*Schwefel (K)	$444,60 + 0,0909\,(B - 760) - 0,000048\,(B - 760)^2$
**Antimon (S)	630,5
*Silber (S)	960,5
**Kupfer (S)	1083
*Gold (S)	1063
**Palladium (S)	1557
**Platin	1770
**Wolfram	3400

Die mit * bezeichneten Daten gelten in Deutschland als gesetzliche Fixpunkte erster Ordnung, die mit ** bezeichneten als solche zweiter Ordnung.

In diesen Formeln bedeutet B den Barometerstand in Millimetern Quecksilber. Die Temperaturen beziehen sich auf die Wasserstoffskala.

Die Eichung für Temperaturen in der Nähe von 0° kann mit Hilfe bekannter Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers durch aufgelöste Stoffe erfolgen[3]). Der kryohydratische Punkt des $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ist genau zu

[1]) H. LANDOLT, Z. physikal. Ch. 4, 360. 1889.

[2]) Vgl. W. HENNING, Grundlagen, Ergebnisse u. Methoden d. Temperaturmessung (Braunschweig, FR. VIEWEG & SOHN).

[3]) RICHARDS u. JACKSON, Z. physikal. Ch. 56, 362. 1906; RICHARDS u. THORVALDSON, J. Am. chem. Soc. 37, 81. 1915.

— 1,824 bestimmt, der Umwandlungspunkt[1]) von Tetrachlorkohlenstoff kub. — monoklin zu — 48,54 ± 0,02.

Die Eichung eines Quecksilberthermometers durch Kalibrieren der Kapillare ist seit der Einführung der amtlichen Thermometerprüfung durch die P. T. R. eine Aufgabe, die fast nie im Laboratorium ausgeführt zu werden braucht. Die Beschreibung kann daher an dieser Stelle unterbleiben. Näheres findet sich in: GUILLAUME, Traité pratique de thermométrie de précision (Paris 1889); Wiss. Abhandlg. der P. T. R. I, 39; WINKELMANNS Handbuch der Physik, 2. Aufl., III, 15; KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik. Als Übung ist die Messung zu empfehlen.

Die Entwicklung bekannter Wärmemengen durch elektrische Heizung oder durch chemische Reaktionen ist ebenfalls zur Kalibrierung von Thermometerintervallen brauchbar[2]).

Quecksilberthermometer für höhere Temperaturen. Dank den Bemühungen der Jenaer Glaswerke ist es gelungen, Gläser herzustellen, welche sich zur Herstellung von Thermometern bis etwa 675° eignen, für noch höhere Temperaturen — bis 750° — wird neuerdings Quarzglas verwendet[3]). Da Quecksilber bei etwa 350° siedet, so ist der Raum über dem Quecksilber in derartigen Thermometern mit Kohlendioxyd oder Stickstoff unter Druck gefüllt. Teils wegen der Nachwirkungserscheinungen des Glases, hauptsächlich aber wegen der Unsicherheit der Korrektion für den herausragenden Faden sind Quecksilberthermometer bei höheren Temperaturen zunehmend unsichere Instrumente. Zu großen Fehlern, eventuell zum Verderben des Thermometers, kann das Abdestillieren des Quecksilbers (s. o.) führen.

Die Bestimmung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen sowie sehr kleiner Temperaturdifferenzen geschieht am besten auf elektrischem Wege. Das Erforderliche wird in Kap. 19 besprochen werden.

Andere Flüssigkeitsthermometer. Von anderen Flüssigkeiten als Quecksilber sind in Gebrauch Alkohol, Toluol und Pentan. Sie haben größere Ausdehnungskoeffizienten als Quecksilber — etwa fünf- bis sechsmal so groß — der darin liegende Vorteil wird aber durch größere Wärmekapazität und geringere Wärmeleitung, also größere Trägheit[4]), wesentlich eingeschränkt. Sie können aber bei viel tieferen Temperaturen gebraucht werden (Alkohol

[1]) MC. CULLOUGH u. PHIPPS, J. Am. chem. Soc. 50. 2213, 1928. Dagegen finden u. MEYER, ebenda 51, 3517. 1929 den Wert —47,55 ± 0,12.

[2]) RICHARDS u. TAMARU, J. Am. chem. Soc. 42, 1374. 1920.

[3]) Erhältlich bei SIEBERT & KÜHN in Kassel. — Über ein bis 1000° brauchbares Quarzglasthermometer mit Galliumfüllung vgl. S. BOYER (ref. Chem. Ztrblt. 1926, I, 454).

[4]) Toluolthermometer zeigen geringere Trägheit als zu erwarten stände.

bis etwa —60°, Toluol bis —90°, Pentan[1]) bis —200°). Pentanthermometer werden deshalb vielfach benutzt; sie sind auch eichfähig[2]).

Luftthermometer. Da Luft- und überhaupt Gasthermometer stark von der Störung des „schädlichen Raumes“ beeinflußt werden können, welcher nicht die Temperatur des Objektes annimmt, so benutzt man sie für genaue Messungen nur in der Gestalt der eingangs besprochenen Präzisionsinstrumente, für welche alle Korrekturen umständlich zu ermitteln sind. Dagegen können sie für Messungen geringer Genauigkeit oft mit Vorteil dienen, zumal man sie sehr einfach selbst herstellen kann und ihre Empfindlichkeit die des Quecksilberthermometers weit übertrifft. Denn Luft dehnt sich beim Erwärmen von 0° bis 1° um 0,00367 ihres Volumens aus, Quecksilber dagegen nur um 0,000182, und weiter wird die Benutzung als Differentialinstrument — für kleine Intervalle — dadurch erleichtert, daß man Sperrflüssigkeiten von niedriger Dichte benutzen kann, so daß mit Öl als Sperrflüssigkeit mehr als der zehnfache Betrag gegenüber Quecksilber erreicht wird. Die Grundform des Luft- oder Gasthermometers ist aus Fig. 43 erkennbar und bedarf kaum einer Beschreibung. Mittels des Nivelliergefäßes stellt man stets auf die Marke *b* ein und liest die Druckhöhe ab.

Fig. 43. Gasthermometer

Das Gefäß soll etwa 50 cm³ fassen, die Rohrleitung von *a* bis *b* kann leicht auf 0,5 cm³, d. h. auf 1%, reduziert werden. Man erhält für 1° Temperaturzunahme eine Erhöhung des Druckes von 760 mm Hg um rund 2,8 mm Hg.

Die Einführung eines Tropfens Quecksilber bei *d*, der als Marke dient, verfeinert die Einstellung, verlangt aber sehr vorsichtiges Arbeiten, damit

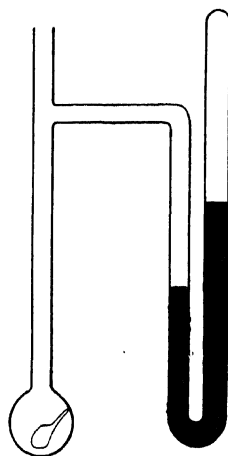
[1]) Wenn das Instrument unterhalb von —100° gebraucht worden ist, darf man es nicht plötzlich aus dem Bade nehmen, sondern muß es langsam warm werden lassen, weil es sonst wegen der Zähigkeit des Pentans gesprengt werden kann. Bei tiefen Temperaturen darf zunächst nur die Kugel eingetaucht werden.

[2]) Vgl. ROTHE, Z. Instr. 22, 192. 1902; HOFFMANN u. ROTHE, ebenda 27, 265. 1907.

er nicht herausgetrieben wird. Eine nach unten gerichtete Biegung, ähnlich einem Doppelventil — vgl. Kap. 8, S. 261 — erlaubt den Tropfen nach Wunsch ein- oder auszuschalten.

Dampfdruckthermometer. Von der Störung durch den „schädlichen Raum" völlig unabhängig ist das „Dampfdruckthermometer"[1]), welches von der Tatsache Gebrauch macht, daß bei gegebener Temperatur der Dampfdruck eines definierten Stoffes — am besten einer chemisch reinen Flüssigkeit — einen völlig bestimmten reproduzierbaren Wert hat. Um ein solches Instrument herzustellen, bringt man in ein Rohr von der Form Fig. 44, in der rechts das Manometer angedeutet ist, eine kleine, dünnwandige Glaskugel, die soweit wie möglich mit der zu verwendenden, ausgekochten Flüssigkeit gefüllt ist, pumpt dann möglichst weit aus, schmilzt ab und sprengt die Kugel durch Erwärmen. Etwa in das Manometer gespritzte Flüssigkeit ist leicht durch Kühlen zurückzubringen. Das Instrument ist dann gebrauchsfähig. Es empfiehlt sich, den rechten Manometerschenkel ebenfalls zu evakuieren und zu verschließen. Bei der Benutzung kommen nur die allgemeinen Grundsätze der Manometer (s. Kap. 7) in Betracht. Da man Manometer beliebig großer Empfindlichkeit benutzen kann, hat das Instrument eine sehr große Anpassungsfähigkeit, vorausgesetzt muß nur werden, daß die Temperatur des Objektes tiefer liegt als die des Manometers. Nachwirkungs- und Trägheitserscheinungen fallen völlig weg[2]).

Fig. 44. Dampfdruckthermometer

Für Temperaturen oberhalb der des Arbeitsraumes muß man entweder das Manometer selbst mit in das Temperaturbad setzen oder ein geeignetes Zwischenmanometer anwenden. Näheres über solche Anordnungen findet sich in Kap. 9. Die Einrichtung wird aber dadurch so viel umständlicher, daß man sie nur in Ausnahmefällen benutzen wird.

[1]) Als Meßinstrument vorgeschlagen von A. STOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2066. 1906 sowie von THIEL und CASPAR, Z. physikal. Ch. **86**, 257. 1914. Eine einfache Form für Differentialmessungen bei MENZIES, J. Am. chem. Soc. **43**, 2309. 1921.

[2]) Über Formen für kondensierte Gase und damit ausgeführte Messungen vgl. STOCK u. HENNING, Z. Physik **4**, 226. 1921, sowie THIEL u. CASPAR, Z. physikal. Ch. **86**, 257. 1914. Näheres bei F. HENNING, Temperaturmessung (Braunschweig, bei VIEWEG).

In der folgenden Tabelle[1]) sind für verschiedene Stoffe die zusammengehörigen Temperaturen und Dampfdrucke angegeben.

Dampfdruckthermometer.
t = Temperatur bezogen auf die Skala der P. T. Reichsanstalt.
p = mm Hg unter Normalbedingungen (0°, Grav.-konst. 960,7).

Schwefelkohlenstoff $t°$	p	Schwefeldioxyd $t°$	p	Kohlendioxyd $t°$	p	Äthylen $t°$	p
+ 10	198	— 10	760	— 78	793	— 103	792
0	127	— 20	477	— 80	673	— 110	519
— 10	79	— 30	286	— 90	279	— 120	260,5
— 20	46,5	— 40	162	—100	105	— 130	117
— 26	33	— 50	87	—109	39	— 139	50
		— 59	47				

Methan $t°$	p	Sauerstoff $t°$	p	Stickstoff $t°$	p	Wasserstoff $t°$	p
— 161	783	— 182	839	— 190	1428	— 252	942
— 170	353	— 190	341	— 200	459	— 255	367
— 180	119	— 200	81	— 210	94	— 259	59
— 183	93	— 205	33				

Helium $t°$	p
— 268	1550
— 269	680
— 270	190
— 271	20

Wenn man Manometer von höherer Empfindlichkeit anwendet — vgl. Kap. 7 — kann man auch Substanzen von kleinerem Dampfdrucke benutzen und hat dann den Vorteil, mit einer Substanz über ein großes Temperaturintervall arbeiten zu können. Als solche Stoffe kommen in Betracht: n-Hexan[2]), Aceton oder Toluol (bis gegen — 100° abwärts), Äthyläther (bis — 120°), ferner die allerdings schwerer zugänglichen Methylverbindungen von Bor und Silicium[3]).

Ist die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit nicht bekannt — etwa weil diese aus einem Gemisch besteht — so kann man durch Vergleich mit einem Quecksilberthermometer empirisch eichen. Da der Dampfdruck

[1]) Auszugsweise entnommen aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen. V. Aufl., berechnet von HOLBORN nach den Ergebnissen der P. T. Reichsanstalt und des Leidener Laboratoriums. Daselbst Literaturzitate. Vgl. weiterhin GIAUQUE u. Mitarbeiter (J. Am. chem. Soc. 49, 2343, ff. 1927).

[2]) „Aus Propyljodid". Andere Präparate sind kaum genügend rein.

[3]) Vgl. STOCK u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 695. 1919; 54, 531. 1921.

logarithmisch mit der Temperatur steigt, so ist die Empfindlichkeit größer als die des Luftthermometers. Ist etwa Aceton verwendet worden, so ändert sich der Druck am Siedepunkt 56° für 1° um etwa 29 mm Hg, während ein Luftthermometer nur 2,8 mm Ausschlag zeigen würde. Die Hauptfehlerquelle ist Gegenwart von Luftresten in Folge von schlechtem Auspumpen.

Fünftes Kapitel

Thermostaten

Schmelztemperaturen. Da die meisten Vorgänge im Gebiete der physikalischen Chemie von der Temperatur in hohem Maße beeinflußt werden, so ist die Herstellung und Erhaltung konstanter Temperaturen eine Aufgabe, welche immer wieder gelöst sein muß, wenn Messungen von einigem Wert gemacht werden sollen. Es gibt hierzu drei Prinzipien: man führt entweder mehr Wärme zu, als den unvermeidlichen Verlusten entspricht, und führt den Überschuß bei konstanter Temperatur ab, oder man sorgt durch eine selbsttätige Regulierung dafür, daß genau der Verlust gedeckt wird, oder endlich man arbeitet mit konstantem Wärmefluß. Dies kann besonders dann geschehen, wenn das Gebilde selbst wenig Wärme entwickelt oder verbraucht und gut, aber nicht völlig, thermisch isoliert ist, wie z. B. der Inhalt eines Dewargefäßes (vgl. S. 138). Dies gilt, wenn eine Temperatur zu halten ist, die höher liegt als die der Umgebung; die Regel für den umgekehrten Fall ergibt sich von selbst.

Den ersten Fall verwirklicht man mit Hilfe von Änderungen der Formarten. Hierher gehört zunächst das beste derartige Verfahren, die Erhaltung der Schmelztemperatur des Eises. Durch die große Sicherheit, mit welcher diese Temperatur sich herstellen und erhalten läßt, ist sie für diesen Zweck in erster Linie geeignet.

An Orten, wo reiner Schnee selten ist, wie in allen größeren Städten, dient für diesen Zweck am besten gestoßenes Eis. Man läßt sich aus hartem Holze einen Mörser von 30 oder mehr Zentimeter Weite und Tiefe drehen[1]), den man mit einem übergreifenden, in der Mitte durchlöcherten Deckel von Zinkblech und einer gewichtigen Keule ausstattet. Das Zerkleinern des Eises geht in einem solchen Mörser sehr schnell vor sich, wobei der Deckel das Herumspringen der Stückchen verhindert. Man sorge dafür, daß niemals das zu Kältemischungen benutzte Kochsalz in den Mörser gelangt, am besten, indem man den Kochsalzvorrat in einem anderen Raume unterbringt[2]).

[1]) Man vermeide Mörser mit eingesetzten Böden.

[2]) Eine brauchbare Eismühle, die das Eis fein zerteilt, liefert das Alexanderwerk in Berlin.

Um die Temperatur von 0° sicher zu erhalten, ist es erforderlich, die fraglichen Gegenstände ganz in das zerkleinerte Eis einzubetten, und nur so viel Schmelzwasser sich ansammeln zu lassen, daß keine Luft zwischen die Eisstückchen eindringt. Wasser, in welchem Eisstücke herumschwimmen, hat auch bei kräftigem Umrühren nie die Temperatur 0°, sondern stets eine höhere, welche von der Größe des Gefäßes und der Ausgiebigkeit des Rührens abhängt.

Handelt es sich um sehr genaue Temperaturen (innerhalb 0,01°), so ist das gewöhnliche Eis nicht immer rein genug. Man benutzt es dann dazu, ein Gefäß mit destilliertem Wasser, welches zum allergrößten Teil gefroren ist, auf Null zu halten, und hat in letzterem die gewünschte Temperatur. Der Erstarrungspunkt von Wasser unter Luft von gewöhnlichem Druck liegt bei — 0,010°.

Außer dem Eis sind andere Flüssigkeiten bei ihren Erstarrungspunkten zum Konstanterhalten von Temperaturen nur selten in Gebrauch gekommen. Die Ursache davon liegt daran, daß es schwer ist, andere Stoffe außer Wasser in größeren Mengen rein zu erlangen, und noch schwerer, sie beim Gebrauch in diesem Zustande der Reinheit zu erhalten. Als Beispiel für den gelegentlichen Gebrauch anderer Flüssigkeiten sei das mit Essigsäure beschickte „Essigkalorimeter" von DE VISSER[1]), ferner der von RICHARDS und WELLS[2]) vorgeschlagene „Glaubersalzthermostat" erwähnt.

Zur Konstanterhaltung von Temperaturen unter 0° bis — 30° können wässerige „Kryohydrate" dienen[3]). Man stellt sich dieselben durch Ausfrierenlassen konzentrierter Salzlösungen her. Unter beständigem Sinken der Temperatur scheidet sich solange Eis oder Salz aus, bis die kryohydratische Temperatur erreicht ist. Von da ab bleibt die Temperatur bis zum vollständigen Erstarren konstant. Der umgekehrte Weg: Vermengen von Eis resp. Schnee mit überschüssigem Salz gibt nur bei feinem Zerteilen und sehr innigem Mengen konstante Resultate. Beim Gebrauch wird der mit dem kryohydratischen Gemenge beschickte Thermostat in eine Kältemischung von etwas niedrigerer Temperatur gestellt, als die Gefriertemperatur des Kryohydrats ist. Zwischentemperaturen stellt man sich durch Gemenge mehrerer Salze her. Folgende Tabelle enthält die angenäherten

[1]) Z. physikal. Ch. 9, 767. 1892.

[2]) TH. W. RICHARDS u. R. CL. WELLS, Z. physikal. Ch. 43, 465. 1903. Betr. Verwendung von Benzol (+ 5,4°) vgl. v. HALBAN u. KIRSCH, Z. physikal. Ch. 82, 328. 1913. Eine sehr gut brauchbare Substanz ist Phenyläther, vgl. Kap. 13, S. 468.

[3]) ROLOFF, Z. physikal. Ch. 18, 372. 1895. — Über Schmelzen und Eutektika für hohe Temperaturen siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl. 1923, daselbst ausführliche Angaben; ferner G. STERN, Z. physikal. Ch. 65, 667. 1909.

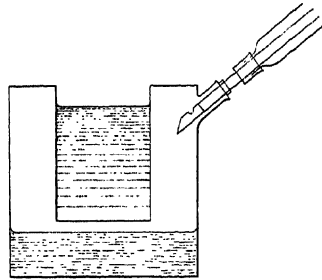
kryohydratischen Temperaturen einiger in genügend reinem Zustande billig zu erhaltender Salze. Die Zahl der geltenden Ziffern gibt ein Bild von der Genauigkeit.

$CaCl_2 \cdot 6$ aq	— 54,9°	$MnSO_4 \cdot 7$ aq	— 10,5°
$K_2CO_3 \cdot x$ aq	— 36,5	$ZnSO_4 \cdot 7$ aq	— 6,55°
$MgCl_2 \cdot 12$ aq	— 33,6	$MgSO_4 \cdot 7$ aq	— 3,9
$NaCl \cdot 2$ aq	— 21,2°	KNO_3	— 2,9
$(NH_4)_2SO_4$	— 19,05	$Na_2CO_3 \cdot 10$ aq	— 2,1
	— 18,5	$FeSO_4 \cdot 7$ aq	— 1,824
	— 17,35	$Na_2SO_4 \cdot 10$ aq	— 1,2
NH_4Cl	— 15,8	Kalialaun	— 0,47
KCl	— 11,1	Ammonalaun	— 0,24
$Na_2S_2O_3 \cdot 5$ aq	— 11		

Viel gebraucht wird festes Kohlendioxyd als Brei mit Äther[1]). Der kryohydratische Punkt liegt bei — 78,5°.

Siedetemperaturen. Viel ausgiebiger erweist sich die zweite Art der Änderung der Formart, das Sieden. Hier haben wir eine ganze Reihe von Flüssigkeiten, welche zur Erhaltung konstanter Temperaturen durch Sieden angewendet werden können.

Fig. 45. Dampfmantel

Der typische Apparat für diesen Zweck ist in Fig. 45 angegeben. Er besteht aus zwei ineinander gesetzten Gefäßen von zweckentsprechender Form (meist zylindrisch) und Größe. In dem Zwischenraum zwischen beiden Gefäßen befindet sich die fragliche Flüssigkeit, welche im Sieden erhalten wird, und die im Überschuß gebildeten Dämpfe treten in den Kühler, aus dem sie in flüssigem Zustande wieder in den Kessel zurückgelangen. Je nach der zu erhaltenden Temperatur stellt man den Apparat aus Weißblech, weich gelötet, aus Kupfer, hart gelötet, aus Glas oder Porzellan her. Für Wasser ist Weißblech schlecht geeignet, da es bald durchrostet; viel besser ist verbleites Eisenblech. In den inneren Raum, der die zu erwärmenden Gegenstände aufnimmt, wird Wasser, Glycerin, Paraffinöl oder sonst eine geeignete Flüssigkeit gebracht. Es kann auch die innere Flüssigkeit wegbleiben: man hat dann ein Luftbad (V. Meyer).

[1]) Vgl. darüber Thiel u. Caspar, Z. physikal. Ch. 86, 257. 1914.

Das Zurücklaufen der im Kühler verdichteten Flüssigkeit regelt sich mit Hilfe einer umgekehrt heberförmig gebogenen Röhre, wie in Fig. 46. Man kann sich indessen diese immerhin etwas umständlich herzustellende Einrichtung ersparen, wenn man dafür sorgt, daß die Kühlröhre weit genug ist und eine Lage hat, daß sie nicht ihrem ganzen Querschnitt nach durch Flüssigkeit verschlossen werden kann; so ist es gut, das Ende schräg abzuschneiden. Von großem Nutzen erweist sich die in Fig. 45 angedeutete Anbringung eines oben belegenen Loches am unteren Ende der Kühlerröhre; dadurch wird, selbst wenn die untere Öffnung durch einen Tropfen verschlossen sein sollte, dem Dampf ein freier Weg gewahrt; und das schädliche Aufstauhen der Flüssigkeit im Kühler wird sicher vermieden.

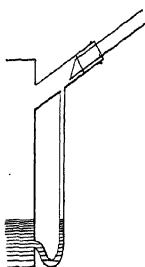



Fig. 46. Dampfmantel

Der Boden solcher Gefäße leidet sehr schnell an den Stellen Not, an welche die Heizflammen unmittelbar schlagen, wobei insbesondere die aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammende Schwefelsäure schädlich wirkt. Man schützt die unmittelbar getroffenen Stellen durch ein mit Wasserglas aufgeklebtes Pflaster aus Asbestpapier; wenn auch die Wärmeleitung dadurch an der gedeckten Stelle viel geringer wird, so ist doch bei breiten Bodenflächen die Ausnutzung der Wärme nicht erheblich geschädigt. Auch wirkt ein Anstrich aus Magnesia, mit verdünntem Wasserglas angerührt, vorteilhaft für die Dauer solcher Apparate. Man spart viel Heizgas, wenn man den Thermostaten von außen mit einer Lage Filz oder Asbest umkleidet.

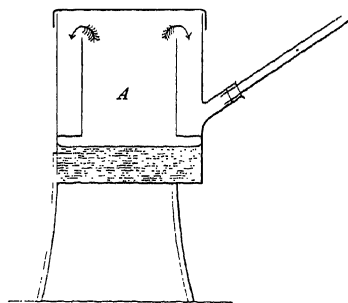



Fig. 47. Dampfbad

Häufig kann man den Apparat insofern vereinfachen, als man das innere Bad fortlassen und die Gegenstände (Flaschen, Zylinder, zugeschmolzene Röhren u. dgl.) unmittelbar der Wirkung des Dampfes aussetzen kann. Ist beispielsweise Wasser die Siedeflüssigkeit, so erhält der Apparat die Gestalt Fig. 47, indem man den inneren Erhitzungsraum *A* mit einem Dampfmantel umgibt, der ihn gegen äußere Abkühlung schützt, was wegen der viel geringeren Wärmekapazität des Dampfes gegenüber der der Flüssig-

keit wichtig ist[1]). Man kann ein derartiges Gerät aus jeder zylindrischen Konservenbüchse mit Deckel herstellen, wenn man eine Vorrichtung aus Blech von der beistehend gezeichneten Gestalt hineinstellt (Fig. 48).

Fig. 48.
Einfaches Dampfbad

In diesem Falle ist es auch einfacher, auf den Rückfluß, der einen Anschluß an die Wasserleitung erfordert, zu verzichten, und das verdampfte Wasser nach Maßgabe seines Verbrauches zu ersetzen. Dazu dient ein seitlicher Röhrenansatz *a* unterhalb des normalen Wasserstandes und eine MARIOTTEsche Flasche, *M* Fig. 49, die beide durch einen Gummischlauch verbunden werden. Die Krümmung der Röhre *a* nach unten ist wesentlich, da sonst das heiße Wasser aus dem Kessel mit dem kalten der MARIOTTEschen Flasche in einen unerwünschten Kreislauf gelangen könnte. Das Dampfrohr *d* wird soweit nach oben geführt, daß der abströmende Dampf keine Belästigung bewirkt; man nimmt dazu dünnwandiges Metallrohr von

Fig. 49. Dampfbad mit MARIOTTEscher Flasche

1—2 cm Weite, in welchem bei einiger Länge (1—2 m) durch Luftkühlung eine ziemlich ausgiebige Verflüssigung eintritt. Kleinere Apparate, an denen Ablesungen gemacht werden müssen, Pyknometer, Reibungsröhren, werden in gläsernen Dampfmänteln untergebracht.

Auch bei hochsiedenden Flüssigkeiten (Schwefel, Diphenylamin, Benzophenon usw.) kann man auf das innere Bad und den Kühler verzichten,

[1]) Der Apparat kann natürlich auch mit Glasfenstern versehen oder ganz aus Glas gebaut werden. Eine solche Form siehe bei PALOMAA, Chem. Ztrblt. **1910**, II, 1848. — Die Heizung kann auch elektrisch erfolgen; vgl. weiter unten.

wenn man ein zylindrisches gläsernes Siedegefäß verwendet und die Heizflamme so einreguliert, daß die Kondensationsgrenze des Dampfes die gewünschte Höhe hat.

Die erforderlichen Temperaturen stellt man sich durch geeignete Flüssigkeiten her, wobei fast nur Rücksicht auf leichte Beschaffung, Wohlfeilheit und Unveränderlichkeit beim längeren Sieden zu nehmen ist[1]). Ein allgemeines Mittel, jede beliebige Temperatur einzustellen, liegt ferner in der Änderung des Druckes, unter welchem man die Flüssigkeit sieden läßt. Zu solchem Zweck verbindet man den Kühler mit einem größeren Gefäß, in welchem man den gewünschten Druck hergestellt hat. Da es einige Schwierigkeiten macht, den zusammengesetzten Apparat vollkommen luftdicht zu erhalten, so ist weiterhin die Anbringung eines selbsttätigen Druckregulators, der den ursprünglichen Druck immer wieder herstellt, nicht wohl zu umgehen, wodurch die ganze Anordnung ziemlich umständlich wird und sich nur zu dauernder Aufstellung eignet[2]).

Ein anderes Mittel, Siedetemperaturen innerhalb kleiner Gebiete zu ändern, besteht in dem Zusatz anderer Stoffe. Das Verfahren gewährt allerdings wegen der Verschiedenheit der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit beim Sieden (auch wenn die Verdichtung der Dämpfe sehr vollständig ist) keine so konstanten Temperaturen, wie sie bei der Anwendung reiner Flüssigkeiten erhalten werden; doch können ganz befriedigende Ergebnisse erzielt werden, wenn man diese Unterschiede so klein wie möglich macht. Dies gelingt am besten mit solchen Flüssigkeiten, die sich erfahrungsmäßig durch Destillation nur schwer trennen lassen, insbesondere mit homologen Verbindungen. So kann man mit Gemengen von Benzol und Toluol, oder von Toluol mit käuflichem Xylol, ebenso mit den Kohlen-

---

[1]) Geeignete Stoffe sind:

Äthyläther	34,6°	Toluol	110,3°
Schwefelkohlenstoff .	46,1°	Pyridin	115,5°
Aceton	56,1°	Essigsäure	118,1°
Chloroform	61,2°	Xylol (techn.) . . .	136°—144°
Methylalkohol . . .	64,7°	Isoamylalkohol . .	131,6°
Tetrachlorkohlenstoff	76,7°	Pentachloraethan .	158°
Äthylalkohol	78,3°	Anilin	184,4°
Benzol	80,5°	Dekalin	191,7°
		Tetralin	207,3°
		Nitrobenzol	210,8°

Die Zahlen gelten für reine Stoffe (außer Xylol) bei 760 mm Hg. Einige dieser Flüssigkeiten vertragen sich nicht mit Metallen, zumal in feuchtem Zustande.

[2]) RAMSAY u. YOUNG, J. chem. Soc. London **1885**, 640; POMPLUN, Z. Instr. **10**, 1. 1891; SMITS, Z. physikal. Ch. **33**, 43. 1900. — STEVENSON, J. physical. Chem. **11**, 107. 1907. — Siehe auch Kap. 12.

wasserstoffen des Petroleums ganz gute Konstanz der Siedetemperatur erlangen.

Alle so erhaltenen Temperaturen sind vom Barometerstand abhängig; die Abweichungen $\varDelta$ betragen in der Nähe von 760 mm durchschnittlich $+0{,}04$ Grad für jedes Millimeter Druckzunahme; für Dämpfe von normalem Molargewicht gilt hinreichend genau $\varDelta = 0{,}00012\,T$, wo T die absolut gezählte Siedetemperatur bedeutet.

Thermostaten mit konstantem Temperaturgefälle (Wärmefluß). Das Bad wird durch einen stromdurchflossenen Metallwiderstand geheizt. Es befindet sich in einem Luftmantel, dessen äußere Wände (etwa durch schmelzendes Eis) auf einer konstanten tieferen Temperatur gehalten werden. Wenn sich der stationäre Zustand des Wärmeaustausches hergestellt hat, so bleibt die Temperatur des Bades bei konstanter Stromintensität innerhalb weniger als 0,01° konstant (Crew)[1]).

Auf einem ähnlichen Prinzip beruhen Thermostaten, bei denen vor die Heizflamme ein Gasdruckregulator eingeschaltet ist, so daß eine konstante Wärmezufuhr erzielt wird. Läßt man die Abkühlungsverhältnisse des Bades während der Versuchsdauer ungeändert, so kann man besonders höhere Temperaturen dauernd auf etwa 5° konstant erhalten. Dies gilt besonders auch für elektrische Öfen. Über Gasdruckregulatoren siehe S. 124 u. 292.

Selbsttätige Temperaturregulierung. Das andere Prinzip zur Erhaltung konstanter Temperaturen, die Zu- oder Abfuhr der Wärme nach Bedarf, wird mit Hilfe der Temperaturregulatoren durchgeführt. Diese beruhen sämtlich darauf, daß durch die Temperaturveränderung ein Vorgang ausgelöst wird, durch welchen ein erhöhter Wärmezu- oder -abfluß bewirkt wird. Prinzipiell leiden diese Regulatoren wie alle anderen an dem Fehler, daß der Vorgang, zu dessen Vermeidung der Regulator da ist, erst eingetreten sein muß, damit der Regulator ihn rückgängig macht; man kann also auf diese Weise nur ein Schwanken um eine mittlere Lage, nicht aber eine vollkommene Konstanz erlangen. Praktisch läßt sich aber in sehr vielen Fällen an Stelle der konstanten Temperatur eine innerhalb enger Grenzen um eine Mittellage schwankende setzen, ohne daß wesentliche Bedenken dadurch entstünden.

Verminderung der Temperaturschwankungen. Indessen lassen sich die Schwankungen um die Mitteltemperatur erforderlichenfalls auf beliebig enge Grenzen einschränken. Dies wird erreicht 1. durch gesteigerte Empfindlichkeit des Regulators: große Ausdehnung, geringe Wärmekapazität, gute Wärmeleitung, große Oberfläche; 2. durch richtige Wahl des Ortes des

[1]) Phil. Mag. (5) **33**, 89. 1892.

Regulatorgefäßes: letzteres muß an der Stelle angebracht sein, wo die größten Temperaturschwankungen stattfinden, also bei Bädern, die von unten durch eine Gasflamme geheizt werden, dicht über dem Boden des Bades; 3. durch Verringerung des Unterschiedes zwischen maximalem Wärmezu- und -abfluß auf das zulässige Minimum; 4. durch Umhüllung des Objektes, welches auf konstanter Temperatur gehalten werden soll, mit einer Schicht von schlechter Wärmeleitung oder hoher Wärmekapazität. Die Temperaturschwankungen des Bades pflanzen sich dann mit stark gedämpfter Amplitude durch die Schicht hindurch fort. Alle Mittel, welche den konvektiven Wärmeaustausch vermindern, sind hierzu geeignet: Umhüllung des Objektes mit Filz[1]), Umgebung mit einem größeren Gefäß, in dessen Innerem die Badflüssigkeit nicht gerührt wird usw. Derselbe Zweck kann häufig auch durch Verminderung der Durchrührung der Badflüssigkeit erreicht werden.

Am wirksamsten ist eine Umhüllung mit abwechselnd sehr guten und sehr schlechten Wärmeleitern, denn die guten Wärmeleiter gleichen die örtlichen Temperaturverschiedenheiten des Bades aus, während die schlechtleitenden Hüllen die zeitlichen Schwankungen dämpfen. Natürlich ist das Verfahren nur da anwendbar, wo der zu temperierende Raum keinerlei Quelle von Temperaturdifferenzen (auch etwa durch Wärmeaustausch mit der Atmosphäre) enthält. Je größer und rascher die Wärmeschwankung im Versuchsraum ist, um so besser muß der Wärmeaustausch zwischen Versuchsraum und Bad sein.

Bei manchen Messungen (Diffusion, Überführungszahl) spielt die Temperaturkonstanz eine geringere Rolle, als der Ausschluß von mittelraschen Temperaturschwankungen und von Erschütterungen. In solchen Fällen bringt man das Versuchsgefäß am besten in einem Raume von möglichst konstanter Temperatur (etwa einem Keller) unter[2]).

Prinzip der automatischen Regulatoren. Sämtliche bekannten Temperaturregulatoren werden durch die Ausdehnung betätigt, welche die Stoffe durch die Wärme erfahren. Durch diese Ausdehnung wird ein bewegliches Glied betätigt, dessen Lagenänderung den regulierenden Vorgang

---

[1]) Außer Filz eignen sich wegen geringer Wärmeleitfähigkeit Kork, Wolle, Baumwolle, Seide, Sägemehl, Kohle, Kieselgur, Glasgespinst; wesentlich schlechter Schlackenwolle oder Asbest (NUSSELT, Mitt. über Forschungsarbeiten a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens, Nr. 63, 1909; THOMAS, J. Soc. chem. Ind. 38, 357. 1919). — Im Vakuum ist die Wärmeleitfähigkeit dieser — nicht fest gepackten — Materialien viel kleiner; vgl, SMOLUCHOWSKI, Ref. Ann. Physik. Beibl. 35, 588. 1911. — Ausführliche Angaben bei O. KNOBLAUCH Handb. d. Experimentalphysik IX, 1. S. 243.

[2]) Über Einrichtungen für konstante Temperierung von Versuchsräumen vgl. MORSE u. HOLLAND, Am. chem. J. 41, 92. 1909.

auslöst. Je nach der Beschaffenheit dieser beiden Teile kommen sehr verschiedene Formen des Regulators zustande.

Als ausdehnbarer Körper kann zunächst ein Gas dienen; man gelangt dann zu einer erheblichen Empfindlichkeit, die Tätigkeit des Regulators ist aber vom Barometerstande abhängig. Das gleiche gilt von den noch empfindlicheren Regulatoren, welche auf den Eigenschaften der gesättigten Dämpfe beruhen.

Flüssigkeiten haben den Nachteil einer geringeren Wärmeausdehnung und geben daher Regulatoren von geringerer Empfindlichkeit als Dämpfe und Gase. Sie haben dagegen den großen Vorteil, daß ihr Volum vom Barometerstand praktisch unabhängig ist, und sind dadurch in erster Linie für langdauernde Konstanterhaltung der Temperatur zu benutzen.

Fig. 50. Ansatz für Chlorcalciumregulatoren

Feste Körper gestatten im allgemeinen einfachere Apparateformen als Flüssigkeiten und Gase, weil bei ihnen die Notwendigkeit eines Gefäßes fortfällt. Dagegen sind sie durch den sehr geringen Betrag ihrer Wärmeausdehnung im Nachteil, da zur Erreichung genügender Empfindlichkeit größere Längen notwendig sind. Durch Umsetzung der geringen Längenänderung in andere Bewegungen von größerer Amplitude kann man diesen Übelstand verringern; dies geschieht in besonders einfacher Weise an den aus zwei Metallen von verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten zusammengesetzten Streifen, in welchen die ungleichförmige Ausdehnung eine viel beträchtlichere Änderung der Gestalt oder Krümmung hervorruft. (Vgl. Fig. 60, S. 134.)

Die beweglichen Glieder, welche den Wärmezufluß bedingen, erhalten ihre Gestalt wesentlich durch die Art der Heizung. Für unsere Zwecke kommt in Betracht Leuchtgas, dessen Zufluß zur Heizflamme durch die Glieder zu regeln ist, und elektrische Heizung. Zunächst fassen wir die mechanische Regelung der Gasheizung ins Auge.

Der Reguliermechanismus. Regulatoren mit Gas- oder Flüssigkeitsfüllung. Das Gefäß, welches den Stoff enthält, dessen Ausdehnung den Mechanismus betreiben soll, wird mit einem U-Rohr in Verbindung gesetzt, in dessen Bug Quecksilber enthalten ist und welches an seinem anderen Schenkel den Gaszufluß und -abfluß trägt (Fig. 50). Dieser Teil, der sich in ganz ähnlicher Weise bei allen Regulatoren wiederfindet, ist insofern wesentlich, als von seiner Konstruktion die Empfindlichkeit des Regulators in entscheidender Weise mitbedingt wird.

Die Weite des Schenkels muß sich nach der erforderlichen Gasmenge richten; für die meisten Zwecke genügen 3 mm. Natürlich kann man die Schenkel, statt sie nebeneinander anzuordnen, ineinanderlegen, und erhält eine Form wie Fig. 51. Diese hat für manche Zwecke, insbesondere bei der Anwendung von gesättigten Dämpfen, Vorteile durch ihre bequemere Gestalt, dagegen den Nachteil eines überflüssig großen toten Raumes resp. einer überflüssig großen Quecksilbermenge.

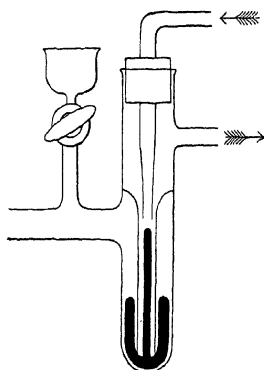



Fig. 51.
Ansatz mit Innenrohr

Das Gaszuflußrohr muß, um kleine Regulierungen zu ermöglichen, verschiebbar angebracht sein. Das untere Ende des Zuleitungsrohres wird vollkommen eben abgeschnitten, so daß es durch eine ganz geringe Hebung des Quecksilbers verschlossen, durch eine ebenso geringe Senkung wieder freigegeben wird. Muß aus irgendwelchen Gründen, z. B. bei sehr großen Thermostaten, die Oberfläche des verschließenden Quecksilbers groß sein, so läßt man ein kreisrundes ebenes Plättchen aus Cellon oder Glas auf dem Quecksilber schwimmen.

Der Reguliermechanismus muß eine Vorrichtung haben, daß die gewünschte Temperatur eingestellt und festgehalten werden kann. Dazu dient der Hahn, welchen man offen läßt, bis die beabsichtigte Temperatur erreicht ist, und alsdann schließt[1]). Kleine Einstellungen, welche etwa noch nötig werden, bewirkt man durch Verschiebungen der Zuflußröhre oder durch Drehen einer seitlich angebrachten Stahlschraube (Fig. 52).

Wird der Regulator durch eine Flüssigkeit betätigt, welche das Hahnfett löst, so wird der Hahn am Quecksilber-U-Rohr angebracht.

Fig. 52.
Toluol-
regulator

Wenn der Regulator außer Betrieb gesetzt wird, muß der Hahn geöffnet werden, damit die Röhre immer mit Quecksilber gefüllt bleibt. Man kann dies vermeiden, wenn man

[1]) Die gleiche Einrichtung empfiehlt sich für Regulatoren, die mit Luft statt mit Flüssigkeit arbeiten (s. u.).

die mit Quecksilber gefüllten Schenkel des U-Rohres genügend lang macht, oder eine genügend große Erweiterung anbringt. Dies Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß das große Quecksilbervolum der wechselnden Zimmertemperatur ausgesetzt ist. Vermieden ist dieser Fehler in den Fig. 52 und 53 abgebildeten Regulatoren.

Gasheizung. Für Temperaturen bis etwa 100° werden für längeren Betrieb zweckmäßig Specksteinsternbrenner angewendet; da sie sich viel weniger leicht verstopfen als Metallbrenner. Man heizt dann mit leuchtender Flamme.

Wird mit der nichtleuchtenden Bunsenflamme geheizt, so vermeidet man das „Zurückschlagen“ durch Überschieben einer Kappe von Drahtnetz über die Öffnung des Brenners. Manche Spezialfirmen liefern kleine Bunsenbrenner mit engem Rohr (Thermostatenbrenner), die nicht zurückzuschlagen pflegen.

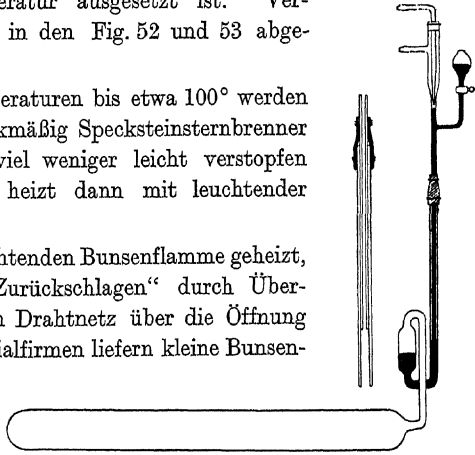



Fig. 53. Toluolregulator

Um das völlige Verlöschen zu vermeiden, wenn der Regulator den Gasstrom abschließt, zweigt man vor dem Zuflußrohr eine Röhre ab, welche unmittelbar zum Brenner führt, und schaltet in diese Röhre einen Hahn (am einfachsten einen Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn) ein, durch welchen man die Größe der Dauerflamme einzustellen vermag. Fig. 54 zeigt die Schaltung, r ist der Quetschhahn.

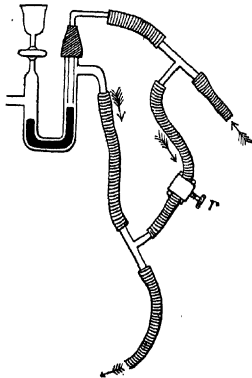



Fig. 54. Gasnebenleitung

Die Größe der Dauerflamme läßt sich bei Thermostaten, die längere Zeit in Betrieb bleiben sollen, etwas umständlicher, jedoch viel besser reproduzierbar, durch Einschalten von Glaskapillaren einstellen, deren Länge und Lumen durch Versuche leicht gefunden werden kann.

Die Dauerflamme soll so groß sein, daß eben noch ein langsames Sinken der Temperatur erfolgt. Die Heizflamme darf nicht zu groß sein, da sonst Regulator und Bad sich verschieden rasch erwärmen, was zu Temperaturschwankungen im Thermostaten Veranlassung gibt.

Gasregulatoren. Wegen des großen Temperaturkoeffizienten und der geringen Wärmekapazität der Gase lassen sich Gasregulatoren sehr empfindlich machen. Indessen ist es zwecklos, die Empfindlichkeit sehr weit zu treiben, da die Änderungen des Barometerstandes Schwankungen der Temperatur bedingen (vgl. S. 119), welche die Fehler des Apparates bald überschreiten, da eine Änderung des Barometerstandes um 1 mm die Temperatur um etwa 0,5° verschiebt. Man wird deshalb Luftregulatoren nur für kürzer dauernde Versuche mit Erfolg verwenden[1]).

Ihren Wirkungsbereich kann man beliebig mit Hilfe eines Hahnes einstellen, der erst geschlossen wird, wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist (vgl. oben S. 129 Anm. und Fig. 55).

Die Verbindung der drei Teile: Luftgefäß, Regulator und Brenner kann natürlich in mannigfaltigster gegenseitiger Stellung erfolgen; man wählt die für den vorliegenden Zweck bequemste. Fig. 55 zeigt eine mögliche Anordnung. Das möglichst länglich gestaltete und durch den ganzen zu regulierenden Raum gelegte Luftgefäß L ist durch eine Kapillare, am bequemsten von Blei, mit dem Regulator R ver-

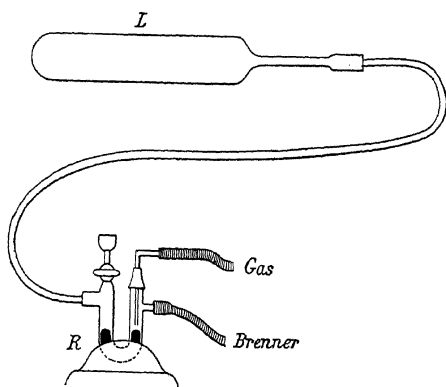



Fig. 55. Regulator mit Luftfüllung

Nähe des Brenners aufgestellt ist, durch den der fragliche Raum geheizt werden soll.

Dampfregulatoren. Da der Druck der gesättigten Dämpfe nur von der Temperatur und nicht vom Volum abhängt, so hat man bei Dampfthermostaten für gegebene Temperaturänderungen gegebene Änderungen in der Höhe der abschließenden Quecksilbersäule, unabhängig von den übrigen Verhältnissen des Apparates. Dadurch wird bedingt, daß man den Dampfraum so klein machen kann, wie man will, ohne an Empfindlichkeit zu verlieren, andererseits gewinnt man nicht durch Vergrößerung. Soll eine möglichst weit gehende Empfindlichkeit erzielt werden, so bleibt nur übrig, die

---

[1]) Über eine wirksame Einrichtung zur Erhaltung konstanten Druckes am Regulator vgl. BODENSTEIN u. KRANENDIECK, Z. Elektrochem. 18, 417. 1912.

abschließende Quecksilbermasse statt vertikal schräg anzuordnen, so daß einer gegebenen Druckänderung eine größere Verschiebung entspricht. Damit wachsen freilich auch die Anforderungen, welche an die Beschaffenheit und horizontale Stellung der Ausflußöffnung des Gaszuführungsrohres zu stellen sind. Eine Steigerung der Wirkung auf diesem Wege kommt indessen nur selten in Frage, weil der Regulator schon unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr empfindlich ist, und andererseits auch die Änderungen des Barometerstandes bald größere Schwankungen bedingen.

. 56. Dampfregulator

Das Prinzip dieser Apparate ist von ANDREAE[1]) angegeben worden, nach dessen Beobachtungen sie die Temperatur auf 0,04° bis 0,05° konstant halten. Die Zeichnung Fig. 56 ist ohne weiteres verständlich; die Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei der gewünschten Temperatur liegen muß, wird in den kurzen Schenkel gebracht und alsdann wird die Spitze abgeschmolzen. Bei der großen Einfachheit der Vorrichtung wird man eine ganze Reihe von solchen Apparaten mit verschiedenen Flüssigkeiten vorrätig halten können.

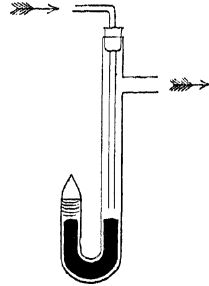
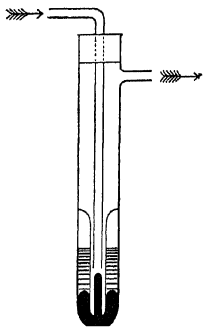



Fig. 57. Dampfregulator

Gedrungenere und bequemere Formen erhält man, wenn man die beiden Schenkel ineinander legt, wie in Fig. 57 angedeutet.

Neben seinen oben erwähnten Vorteilen hat der Dampfregulator in diesen einfachen Gestalten den Nachteil, daß auch das zum Abschluß dienende Quecksilber an der konstanten Temperatur teilnehmen muß. Dies hat bis etwa 50° nicht viel zu sagen; darüber hinaus kommt aber die Verdampfung des Quecksilbers um so mehr in Frage, als seine Oberfläche dem beständigen Strome des Leuchtgases ausgesetzt ist und der Quecksilberdampf durch den Brenner sich der Luft des Arbeitsraumes mitteilt.

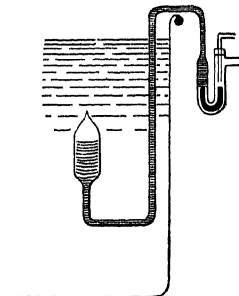



Fig. 58. Dampfregulator

Am besten ist es, auf die Veränderlichkeit des Druckes zu verzichten und einen Regulator von der Gestalt Fig. 58 anzu-

Wied. Ann. 4, 614. 1878.

wenden. Wenn das vertikale Quecksilberrohr genügend weit aus dem Temperaturbad herausragt, ist selbst bei Temperaturen bis 100° eine Verflüchtigung des Quecksilbers nicht zu befürchten.

Handelt es sich um langdauernde konstante Temperaturen, so haben Flüssigkeitsregulatoren vor den mit Gasen und Dämpfen betätigten wegen der fast vollständigen Unabhängigkeit vom Barometerstande den Vorzug. Um eine genügende Empfindlichkeit zu erzielen, muß man ziemlich große Flüssigkeitsmengen anwenden, die des besseren Wärmeausgleichs wegen nicht in kugelförmigen, sondern in möglichst ausgedehnten röhrenförmigen, eventuell zu einer flachen Spirale gewundenen Gefäßen unterzubringen sind. Als Material für die Gefäßwände nimmt man der besseren Leitfähigkeit wegen vorteilhaft Metall.

Von den verschiedenen Flüssigkeiten sind solche mit großer Wärmeausdehnung und geringer Wärmekapazität und Kompressibilität am geeignetsten; man wendet Petroleum, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff an[1]). Wegen relativ hohen Siedepunktes empfiehlt sich reines „Tetralin“[2]). Diese Flüssigkeiten haben allerdings bei längerem Gebrauch die Neigung, zwischen Glas und Quecksilber „durchzukriechen“, so daß die Temperatur von Zeit zu Zeit nachreguliert werden muß. Diesen Übelstand hat man mit Erfolg dadurch zu vermeiden versucht, daß man zwischen die Ausdehnungsflüssigkeit und die Sperrflüssigkeit (Quecksilber) eine Chlorcalciumlösung schaltet. Quecksilber ist wegen seines großen Gewichtes unbequem, wenn man empfindliche Regulatoren, welche daher große Flüssigkeitsmengen enthalten, herstellen will; dagegen fällt seine gute Wärmeleitung und sein hoher Siedepunkt günstig ins Gewicht. Wasser ist eine sehr unzweckmäßige Flüssigkeit, namentlich bei niedrigeren Temperaturen, da seine Wärmeausdehnung nur gering ist. Konzentrierte Salzlösungen haben gegenüber dem Wasser den Vorzug, sich namentlich bei niedrigen Temperaturen viel stärker und im ganzen viel gleichförmiger auszudehnen als Wasser. Man wendet Lösungen zerfließlicher Salze an, z. B. eine zehn- bis zwanzigprozentige Chlorcalciumlösung.

Thermoregulatoren mit festen Körpern. Feste Körper haben neben den Nachteilen geringer Wärmeausdehnung den Vorteil, daß sie für höhere Temperaturen brauchbar sind und daß die Bewegung sich auf mechanischem Wege um ein Vielfaches vergrößern läßt. Man wird daher aus ihnen wesent-

---

[1]) Diese Flüssigkeiten, besonders Toluol, werden am besten zuvor mit Quecksilber durchgeschüttelt.

[2]) Dieses neigt bei Anwesenheit von Luft, von der es schwer zu befreien ist, zur Verharzung.

lich Thermostaten von geringerer Empfindlichkeit für höhere Temperaturen konstruieren.

Ein derartiger Regulator ist von v. Babo[1]) angegeben worden, um die Temperatur in einem Röhrenofen innerhalb einiger Grade konstant zu erhalten. Doch scheint er nicht viel in Gebrauch gekommen zu sein. Eine sehr einfache Form, die für den gedachten Zweck gut anwendbar ist, findet sich beistehend abgebildet (Fig. 59). Der Regulator besteht aus einer 5 mm dicken Glasröhre von der Länge des Ofens, welche an einem Ende eine Erweiterung mit seitlichem Stutzen trägt. In die Erweiterung ist das ziemlich weite, an der Mündung eben abgeschliffene Gaszuflußrohr verschiebbar angebracht. Der regulierende Teil besteht aus einem Zinkdraht, welcher am hinteren Ende der Glasröhre durch etwas Gips befestigt ist und vorn eine eben abgedrehte Metallplatte trägt, die der Mündung des Gaszuflußrohres nahe gegenüber steht. Die Regulierung erfolgt dadurch, daß das Zink sich viel stärker ausdehnt, als das Glas, und daher bei steigender Temperatur die Platte sich der Mündung des Zuflußrohres nähert und den Gaszufluß vermindert, und umgekehrt. Für rohe Regulierungen von $\pm 5°$ ist der Apparat ganz brauchbar; er empfiehlt sich durch die Einfachheit seiner Herstellung und Wartung. Bei Verwendung von Hartglas mit kleinem Ausdehnungskoeffizienten erhält man mit einer Länge von $^1/_2$ m rund 0,05 mm/Grad. Ersatz des direkten Abschlusses durch elektrischen Kontakt bewirkt wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit (vgl. unten).

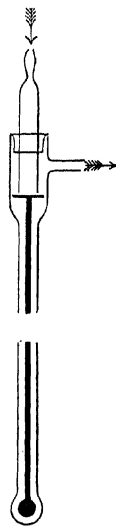



Fig. 59. Metallstab-Regulator

Bei dem von Bodenstein[2]) nach dem Vorgange von L. Meyer konstruierten Thermostaten wird der Unterschied der Ausdehnungen eines Porzellanstabes und der gußeisernen Wand des Thermostatentopfes durch einen ungleicharmigen Hebel auf den fünfundzwanzigfachen Betrag vergrößert. Die Bewegung des Ende des langen Hebelarmes wirkt auf einen Regulator, welcher nach dem Prinzip der umgekehrten hydraulischen Pumpe konstruiert ist: die Verschiebung eines Schwimmers im weiteren der zwei kommunizierenden mit Quecksilber gefüllten Röhren bewirkt eine etwa zehnmal so große Verschiebung des Quecksilberniveaus im engeren Rohr. In letzterem befindet sich die Mündung des Gasleitungsrohres, welche durch

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1222. 1880.

[2]) Z. physikal. Ch. **30**, 113. 1899.

die Bewegung des Quecksilbers geschlossen oder geöffnet wird. Dieser Regulator hat sich im Verein mit dem später zu beschreibenden Bleibad bis etwa 600° gut bewährt (Schwankungen weniger als 1°). Gut geeignet zur Konstruktion von Thermoregulatoren sind Spiralen aus einem aus zwei Metallen von möglichst verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten (Invar, auch Stahl oder Nickel mit Messing oder Zink) zusammengewalzten oder gelöteten Bande. Die gewöhnlich gewählte Schneckenform ist dafür nicht so zweckmäßig wie die Schraubenform, denn die Änderung der Krümmung durch die Temperatur ist der vorhandenen Krümmung proportional, woraus sich unmittelbar ergibt, daß man das Band am besten in Gestalt einer ziemlich engen (1—2 cm) Schraube aufwickelt. Bisher dienen solche Spiralen nur für ganz grobe Wirkungen, indem man sie als Sicherung beim zufälligen Auslöschen von Gasflammen anwendet.

60. Bimetallband

Eine Verwertung der Spiralen zu feineren Zwecken ist wahrscheinlich ganz gut auszuführen, insbesondere wenn man sie nicht mit mechanisch, sondern mit elektromagnetisch betätigten Regulatoren verbindet[1]).

Gestreckte Bänder zeigen nur geringen Ausschlag[2]). Man kann diesen aber wesentlich vergrößern durch Hintereinanderschalten nach Fig. 60 und durch große Hebelübersetzung. Die beiden Streifen bestehen, wie oben angegeben, aus je zwei Metallen und kehren einander die ungleichen Seiten zu[3]).

Verwendung von Elektromagneten. Jeder der vorbeschriebenen Regulatoren kann naturgemäß dazu verwendet werden, einen elektrischen Kontakt

---

[1]) Vgl. z. B. GUMLICH, Z. Instr. **18**, 317. 1898. — Die Kontaktvorrichtung der von der Firma SCHÖPPE (Leipzig) in Handel gebrachten selbsttätigen Feuermelder scheint für diesen Zweck recht brauchbar zu sein. Über eine neuerdings auf dieses Prinzip gegründete Anordnung berichtet BJÖRNSSON, Z. Instr. **35**, 74. 1915.

[2]) Der Ausschlag x eines einseitig freien Doppelbandes von l mm Länge und je δ mm Dicke ist praktisch gleich $x = \frac{l^2 \cdot \beta}{80 \cdot \delta}$, wo β die Differenz der linearen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Metalle bedeutet (z. B. Zink-Invar mit $l = 200$, $\delta = 0{,}5$, $x = 0{,}017$ mm pro Grad zwischen 0° und 100°). Einspannung an beiden Enden mit Durchbiegung in der Mitte gibt nur die Hälfte des Effektes, doch kann man dünnere Bänder verwenden, da die Anordnung stabiler ist. S. a. W. ROHN, Z. Metallk. **21**, 259. 1919.

[3]) Über Verwendung einer mit Flüssigkeit gefüllten Schlange vgl. ST. JAHN, Z. Elektrochem. **16**, 865.

zu schließen und zu öffnen, durch welchen ein Elektromagnet betätigt wird, der den Gaszufluß abschließt oder öffnet. Die einfachste derartige Konstruktion ist die eines großen, oben offenen Quecksilberthermometers, Fig. 61, in welches ein Platindraht bis zu der Stelle hineinragt, welche das Quecksilber bei der gewünschten Temperatur einnimmt[1]). Ein zweiter Platindraht ist durch das Thermometergefäß geführt, und zwischen beide wird die Batterie B und der Elektromagnet E geschaltet, dessen Tätigkeit den Gasstrom regelt. So kann man z. B. den Anker des Elektromagnets, wenn er angezogen ist, einen Hahn schließen oder einen Gummischlauch zusammendrücken lassen usw. Der wesentliche Vorzug der elektromagnetischen Regulierung besteht darin, daß das Regulatorrohr viel enger, also die Regulierung unter sonst gleichen Umständen viel empfindlicher gemacht werden kann als bei Apparaten mit direkter Gasregulierung. Die Dimensionen sind ferner unabhängig vom erforderlichen Gasstrom, ein Umstand, der besonders bei sehr großen Thermostaten und bei hohen Temperaturen günstig ins Gewicht fällt.

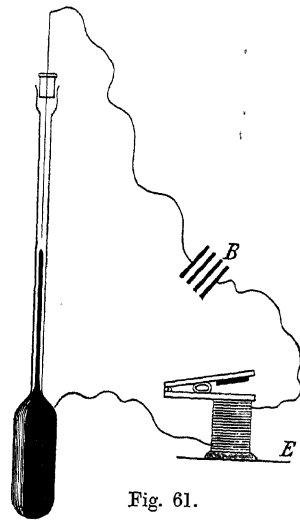



Fig. 61.
Elektromagnetische Gasregulierung

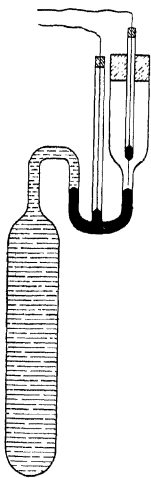



Fig. 62. Elektrischer Flüssigkeitsregulator

Besser als nur mit Quecksilber füllt man wie bei den Gasregulatoren mit Toluol (oder einer anderen Flüssigkeit) und wenig Quecksilber; die Form gleicht dann der der Fig. 52, S. 128, oder noch besser der in der nebenstehenden Fig. 64 wiedergegebenen, welche bis über die Biegung einzutauchen ist.

Der wesentlichste Übelstand dieser einfachen Regulatoren besteht in der raschen Verschmierung der Quecksilberkuppe durch den Öffnungsfunken und in dem relativ großen Stromverbrauch. Der erste Übelstand wird durch Einschalten eines Relais (vgl. Kap. 14, S. 531), durch Überschichten des Quecksilbers mit reinem Petroleum oder Alkohol, durch Parallelschalten

[1]) Eine Form mit schwimmendem Kontakt bei CUMMING, Z. Instr. 32, 213. 1912.

eines Kondensators[1]) oder Vorlegen eines passenden Widerstandes (z. B. einer Glühlampe) verringert[2]). Zweckmäßig ist auch *Teilung des Stromes*. Man legt (Fig. 63) in den Kreis der Fig. 61 noch einen Widerstand R_1 und parallel zum Regulator einen zweiten R_2. R_2 wird so eingestellt, daß, wenn der Regulator offen ist, der Strom noch nicht ganz zur Betätigung des Magneten ausreicht, R_1 so, daß bei geschlossenem Regulator ein schwacher Zusatzstrom fließt, der den ersten genügend verstärkt und den Magneten zum Ansprechen bringt. Es wird dadurch freilich der Stromverbrauch vergrößert, aber der Regulator für Dauerbetrieb zuverlässig gemacht. Zum *Schutze* des Quecksilbers *gegen Oxydation* empfiehlt es sich, die Drahteinführungsstelle entweder einzukitten (oder einen Schliff zu verwenden) oder[3]) im Rohr oberhalb der Kontaktstelle eine kleine Erweiterung anzubringen, die mittels eines Quecksilbertropfens die Luft dauernd abschließt. Fig. 64 stellt das so veränderte obere Ende des Regulators (Fig. 61) dar.

Fig. 63.
Regulator mit Nebenschluß

GOUY und später SLIGH[4]) haben Anordnungen gebaut, welche dem Kontaktdrahte eine regelmäßige periodische Verschiebung in seiner Achse erteilen. Dadurch wird der Heizstrom periodisch ein- und ausgeschaltet und die Heizdauer hängt wie sonst von der Stellung der Quecksilberkuppe ab. Es soll so Konstanz auf weniger als 0,001° erreicht werden können. Zur Ausnutzung dieser Verbesserung müssen Isolation und Rührung entsprechend wirksam gemacht werden.

Fig. 64. Oxydationsschutz

Das Bad. Die vorbesprochenen Reguliervorrichtungen sind in dem Raum anzubringen, welcher auf konstanter Temperatur erhalten werden soll. Dieser Raum kann ein Luft- oder Flüssigkeitsbad sein. Ersteres ist für unsere Zwecke nach Möglichkeit auszuschließen, da in einem Luftbade Körper von anderer Temperatur nur äußerst langsam die Temperatur der Umgebung annehmen. Von Flüssigkeiten ist zunächst Wasser zu benutzen,

[1]) Über Kondensatoren siehe Kapitel über elektrische Leitfähigkeit.

[2]) Das Hängenbleiben des Quecksilbers am Drahtende tritt unter Petroleum nicht ein. Man kann auch das Drahtende schwach einfetten.

[3]) KING, J. Am. chem. Soc. 42, 2058. 1920.

[4]) J. Am. chem. Soc. 42, 60. 1921.

wo es irgend angeht. Für Temperaturen unter Null setzt man dem Wasser Salze oder besser Alkohol oder Glycerin zu, um das Gefrieren zu verhindern. Oberhalb 50° wird die Verdunstung des Wassers störend; man kann sie durch eine dünne darüber gegossene Schicht Paraffinöl außerordentlich einschränken. Kommt es auf unveränderten Wasserstand an, so bedient man sich einer hinreichend großen MARIOTTEschen Flasche zur Ergänzung des Abganges.

Oberhalb 90° setzt man dem Wasser Salze zu. Eine konzentrierte Chlorcalciumlösung kann z. B. noch bis etwa 150° gebraucht werden. Bis etwa 200° dient Paraffinöl, Vaselinöl oder Ricinusöl, bis 250° hochschmelzendes Paraffin, bis gegen 400° ist sogenanntes „Vakuumöl" brauchbar; doch ist die Belästigung durch die Dämpfe sehr unangenehm. Von etwa 230° an aufwärts sind Bäder aus geschmolzenem Kali-Natronsalpeter[1]) oder Blei verwendet worden; ersteres ist bis 600°, letzteres wohl noch viel weiter hinauf brauchbar, muß aber (durch einen langsamen Strom Leuchtgas) vor Oxydation geschützt werden[2]).

Die Badflüssigkeiten befinden sich in Gefäßen, deren Material je nach der Temperatur und den speziellen Versuchsbedingungen verschieden ist. Für die meisten Zwecke sind emaillierte Eisengefäße sehr brauchbar, für höhere Temperaturen gußeiserne oder Porzellangefäße. Gefäße aus schwer schmelzbarem Glase können bis etwa 500° hinauf verwendet werden (vgl. Kap. 6). Bei Metallgefäßen ist es ratsam, die direkt von den Flammengasen getroffenen Stellen durch ein Pflaster von dünnem Asbestpapier vor frühzeitiger Korrosion zu schützen.

An Stelle von Flüssigkeitsbädern sind mit Vorteil Metallblöcke (Cu, Al) verwendbar, die mit geeigneten Bohrungen versehen sind und ein — am besten eingegossenes — Schlangenrohr enthalten. Dieses kann entweder als Heizkörper oder als Regulator für einen den Block umgebenden Heizdraht dienen[3]).

Ein guter Wärmeschutz gegen die Umgebung ist wesentlich für Heizgasersparnis und Verringerung der Temperaturschwankungen. Man erreicht ihn durch Umhüllen des Bades mit Filz oder „Diatomitstein" (vgl. S. 151) oder durch Umgeben mit einem etwas weiteren Mantel aus Blech, so daß die Flammengase nicht nur den Boden, sondern auch die Seiten des Gefäßes umspülen. Bei Thermostaten für höhere Temperaturen wählt man als Material für die äußerste Hülle Aluminiumblech wegen seiner geringen

[1]) Eutekt. Temp. 218° bei äquimolarer Mischung.

[2]) Vgl. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **30**, 113. 1899.

[3]) Vgl. BODENSTEIN u. PLAUT, Z. physikal. Ch. **110**, 399. 1924.

Ausstrahlung. Eine sehr vollkommene Wärmeisolation geben sogenannte DEWARsche Gefäße, die in mannigfacher Gestalt im Handel zu haben sind[1]). Die Heizung der Badflüssigkeit muß dann auf elektrischem Wege erfolgen.

Das Rührwerk. Durch die einseitige Wirkung der Wärmequelle und der abkühlenden Einflüsse bilden sich in jedem Thermostaten örtliche Temperaturverschiedenheiten aus, welche durch mechanische Vermischung des Bades beseitigt werden müssen, wenn die Gleichheit und Beständigkeit der Temperatur gesichert werden soll.

Aus naheliegenden Gründen wird man Rührwerke mit Drehung solchen mit Hinundwiedergang vorziehen. Auf dem Boden des Bades sind daher Rührarme anzubringen, welche um eine senkrecht stehende Achse gedreht werden. Die Arme tragen schräge Flügel; sie wirken besser, wenn die niedrigere Kante vorangeht, das Wasser also nach oben getrieben wird, als umgekehrt.

Je kürzer die Flügel sind, um so rascher muß die Schraube rotieren. Schließt man die Schraube in ein etwas weiteres Rohr ein, welches fast vom Boden bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht, so wird ständig die Badflüssigkeit an dem einen Ende des Rohres angesaugt und aus dem anderen herausgestoßen, wodurch ein sehr energisches Vermischen des Thermostateninhalts bewirkt wird. Man verwendet zweckmäßig mehrere auf derselben Achse übereinander angeordnete Flügelschrauben, die man sich aus runden Blechscheiben herstellt, die mit radialen Einschnitten versehen und durch Umbiegen der so entstandenen Sektoren zu mehrflügeligen Schiffsschrauben umgestaltet werden. Zwischen dem Flügelrad und dem umschließenden Rohr soll der Spielraum möglichst knapp gehalten werden.

[1]) Die Glasgefäße der jetzt in Wirtschaftsgeschäften erhältlichen „Speisenträger" sind wesentlich billiger als die allerdings wohl etwas besseren DEWARgefäße vom Glasbläser und können sehr oft verwendet werden.— Über die Isolationsfähigkeit von DEWARgefäßen aus Glas oder Metall vgl. BANNEITZ, RHEIN u. KURZE, Ann. Physik (4) **61**, 113. 1920. — Die im Handel befindlichen „Thermosflaschen", verschlossen und mit $^1/_2$ l Wasser gefüllt, haben bei einem Temperaturüberschuß von δ° über der Umgebung einen Temperaturverlust von etwa $\frac{\delta}{80}$ pro Stunde, und es genügt zur Erhaltung dieser Differenz eine Energiezufuhr von 0,008 δ Watt.— Betr. Verdampfung aus DEWARgefäßen vgl. R. M. ARCHER, ref. Chem. Ztrblt. **1926**, II, 268. Die Versilberung wird neuerdings auch durch Verkupferung ersetzt, da die Gefäße dann bei höherer Temperatur evakuiert werden können.

Denselben Zweck erfüllen die Fig. 65 und 66 abgebildeten Rührer, die man sich leicht selbst anfertigen kann. Besonders wirksam sind alle derartigen Rührer, wenn ihre Rotationsachse nicht genau senkrecht ist oder wenn sie in eine geschlossene Kapsel gesetzt werden. Bei senkrecht stehenden Rührern verhindert ein radial im Gefäß befestigtes Stück Blech oder Glas die Rotation der Flüssigkeit und begünstigt die Durchmischung.

Eine sehr einfache Art des Rührens ist schließlich die durch einen Luftstrom. Man leitet Luft in großen Blasen durch die zu bewegende Flüssigkeitsmasse und erzielt so eine recht wirksame Durchmischung. Den Luftstrom entnimmt man, wenn eine Anlage für komprimierte Luft nicht vor-

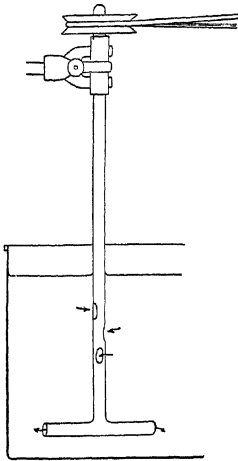
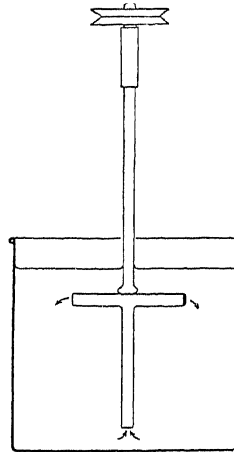



Fig. 65. Fig. 66.

Zentrifugalrührer

handen ist, am bequemsten einem Wassertrommelgebläse. Es liegt in der Natur der Sache, daß bei höheren Temperaturen wegen der starken Verdampfung dieses Verfahren weniger anwendbar ist als bei niederen.

Kleine Motoren. Zur Betätigung des Rührwerks, sowie für viele andere Zwecke sind im Laboratorium Motoren erwünscht, bei denen es häufig weniger auf erhebliche Arbeitsleistung als auf andauernde Tätigkeit ankommt.

Man verwendet Gewichts-, Wasser-, Heißluft- und elektromagnetische Motoren.

Einen sehr einfachen mechanischen Motor erhält man durch Benutzung des Gehwerkes einer außer Kurs gesetzten, möglichst starken Wanduhr, indem man an die verlängerte Achse des Steigrades eine Kurbel oder ein

Exzenter befestigt. Recht brauchbar ist auch ein altes Grammophonwerk. Um die für einen langsamen Gang erforderliche Hemmung zu erzielen, kann man mit der Kurbel eine Stange verbinden, mittels deren ein Kolben in einem Zylinder auf und ab bewegt wird; der Kolben schließt nicht vollständig und in den Zylinder wird Glycerin oder schwerflüssiges Öl gegossen. Da durch die Kurbel die Kolbenstange hin und her geneigt wird, so macht man den Zylinder um eine der Kurbelachse parallele Achse beweglich. Bei der Bewegung der Kurbel und sonach des Kolbens muß das Öl abwechselnd über und unter den Kolben treten, und man ermittelt leicht die Verhältnisse zwischen Kolbenspielraum, Hubhöhe und Zähigkeit der Füllung, welche die gewünschte Geschwindigkeit ergeben. Die erzielte Bewegung ist keine gleichförmige, sondern (in den beiden toten Punkten des Kolbens) eine ruckweise, was für viele Zwecke, insbesondere Umrühren bei thermochemischen Arbeiten, ein Vorteil ist.

Für nicht allzu große Arbeitsleistungen dienen Turbinen, wie sie in bequem aufstellbarer Form u. a. von RAABE konstruiert und in den meisten Apparatenhandlungen käuflich sind. Die Turbine besteht aus einem in einem Gehäuse untergebrachten Schaufelrade[1]), welches durch einen Wasserstrahl angetrieben wird; außerhalb des Gehäuses ist an der Achse eine Schnurrolle angebracht, von welcher mittels einer übergelegten Schnur ohne Ende der Antrieb übertragen wird. Man wählt eine recht weiche Schnur, um möglichst wenig Arbeit zu verlieren, und sorgt für irgendeine einfache Vorrichtung zum Nachspannen. Nachteile der Turbinen sind der laute Gang und der große Wasserverbrauch.

Für mancherlei Zwecke verwendbar sind kleine Heißluftmotoren, welche von HEINRICI in Zwickau geliefert werden und mittels eines kleinen Flämmchens in andauerndem Betrieb erhalten werden können. Sie drehen sich drei- bis fünfmal in der Sekunde und geben bei der erforderlichen Umsetzung auf langsameres Tempo genügend Arbeit ab, um kleinere Rührwellen u. dgl. in Betrieb zu halten.

Besonders bequem sind Elektromotoren. Man erhält sie im Handel in allen Größen für beliebige Stromart und Betriebsspannung. Sie werden auch mit Reguliervorrichtung für konstante Drehzahl geliefert[2]). Bei Wechselstrom geschieht das meist nach elektrischen Prinzipien, Gleichstrommotoren erhalten ein mechanisches Zwischenglied, welches den Strom — mittels einer Relaiseinrichtung — bei zu großer Geschwindigkeit schwächt

---

[1]) Vgl. auch v. SCHWARZ, Ch. Ztg. **36**, 1059. 1912.

[2]) SIEMENS & HALSKE (für Wechselstrom); DR. TH. HORN, Leipzig-Großzschocher; C. LORENZ A.-G., Berlin (für Gleichstrom, Kontakt durch Biegung einer Feder unter Einfluß der Zentrifugalkraft); REINIGER, GEBBERT & SCHALL, Erlangen.

oder ganz unterbricht. Gewöhnlich dient dafür ein auf die Achse aufgesetzter Zentrifugalregulator. Solche sind übrigens in kleinen Formen im Handel zu haben und man kann sich die Einrichtung aus ihnen leicht selbst anfertigen. Man belastet, wenn sie zu leicht sind, die Schwungkugeln (Fig. 67) passend oder verbindet sie durch zwei an der Achse symmetrisch vorbeilaufende Spiralfedern von geringer Masse. An die Führungsmanschette lötet man eine leichte Messingscheibe *S*, die mit gehoben wird und dann zwei zum Unterbrecher führende Drähte oder Metallbürsten verbindet[1]).

Kann die Achse vertikal gestellt werden, so ist die leicht herzustellende

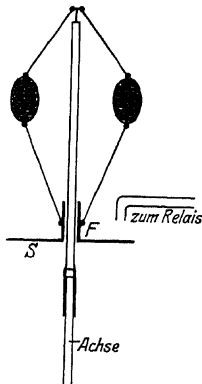



Fig. 67.
Zentrifugalregulator

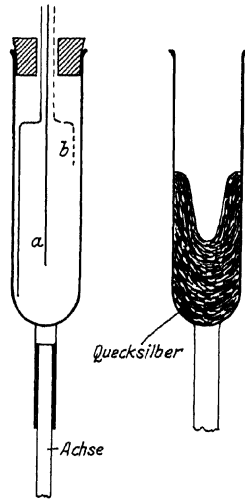



Fig. 68.
Zentrifugalregulator mit Quecksilber

Kontakteinrichtung nach Fig. 68 verwendbar. Ein unten geschlossenes Eisen- oder Glasrohr wird genau axial aufgesetzt, halb mit Quecksilber gefüllt und oben durch einen Kork verschlossen. Dieser hat in der Mitte ein Loch, das einen geraden und einen zweimal rechtwinklig gebogenen Draht *a*, *b* — voneinander isoliert — frei passieren läßt. Diese vermitteln die Stromleitung zum Relais. Bei zu rascher Rotation erfolgt wegen der parabolischen Gestalt der Quecksilbermasse (zweite Figur) entweder Unterbrechung bei *a* oder Schluß bei *b*, wenn dieses kurz gemacht wird (punktiert gezeichnet), so daß sowohl ein Schließungs- wie ein Öffnungsrelais benutzt werden kann. (Bei der Fig. 67 erreicht man dasselbe je nach Anordnung

[1]) Eine etwas andere Anordnung bei E. LANGE u. ROUNSEFELL, Z. physikal. Ch. **142**, 351. 1929.

der Leitungsdrähte an der einen oder der anderen Seite der Scheibe S.) Man kann auch die Drähte fest in dem Loch des Stopfens verkitten und mitrotieren lassen, muß sie aber dann oben an Schleifringe führen.

Vorteilhaft ist es auch hier, wie bei Gasregulatoren (vgl. S. 136), einen zur vollen Leistung nicht ganz ausreichenden Strom direkt durch den Motor zu führen und den Regulator nur einen Zusatzstrom öffnen und schließen zu lassen. Die Regulierung erfolgt um so rascher, der konstante Mittelwert der Drehzahl besteht über um so längere Zeit, je geringer die Schwungkraft des Ankers im Vergleiche zur Belastung ist. Andererseits ist großes Beharrungsvermögen vorteilhaft bei kurzdauernden Schwankungen der Betriebsspannung.

Die übliche Schaltung des Motors (Hauptschlußmotor) ist nicht zweckmäßig[1]), vorzuziehen ist die nach Fig. 69. R ist ein beliebig veränderlicher

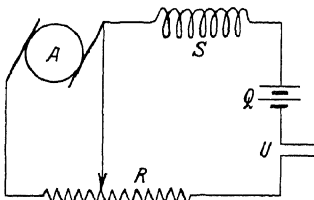
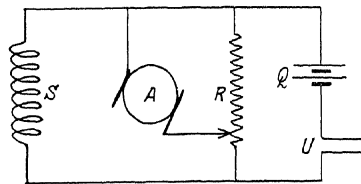



Fig. 69. Hauptschlußmotorregulierung Fig. 70 Nebenschlußmotorregulierung

Vorschaltwiderstand, A der Anker, S die Erregerwicklung, Q die Stromquelle, U der Unterbrecher. Bei den — seltener benutzten — Nebenschlußmotoren schaltet man nach Fig. 70.

Hat man den Anschluß an eine elektrische Zentrale, so lassen sich solche Motoren mit großer Bequemlichkeit in Betrieb setzen. In vielen Fällen wird es notwendig sein, sie unmittelbar durch Akkumulatoren zu betätigen, wodurch man unabhängiger von vorhandenen Leitungen wird, doch ist der Betrieb dann umständlich.

Meist haben die Elektromotoren eine sehr große Umdrehungszahl, die reduziert werden muß. Dazu verwendet man entweder Vorgelege aus verschieden großen Schnurscheiben oder besser eine Schraube ohne Ende auf der Achse, die auf ein Zahnrad wirkt. Bei sehr geringer Beanspruchung kann dieses aus Leder, Kunstharz oder Preßspan hergestellt sein. Wirksam ist auch Friktionskoppelung durch einen Gummiknopf am Ende der Achse, der auf die Stirnfläche einer Schnurscheibe wirkt.

Transmission. Die Wahl des Transmissionsmaterials ist sowohl für die Ökonomie des Motors wie auch für die Zuverlässigkeit der Übertragung

[1]) H. BARKHAUSEN, Physikal. Z. 13, 1131. 1914.

sehr wichtig. Die gebräuchlichsten Materialien sind Leder, Kautschuk, Bindfaden und seidene Angelschnur, bisweilen auch Darmsaiten und spiralförmig gewickelte Drahtringe, und je nach der speziellen Anordnung, besonders nach dem Material der Schnurscheiben, aber auch nach der Art der Spannung und Länge des Überträgers ist ihre Anwendung verschieden. Bindfaden greift nicht gut und soll nur im Notfall angewendet werden. Kautschuk als Schnur oder Schlauch von wenigstens 2 mm Durchmesser greift sehr gut, schleudert aber wegen seiner Elastizität stark und bedarf selbst bei mäßig langer Strecke und mittleren Geschwindigkeiten der Leitung über eine Führungsrolle. Er nutzt sich auch stark ab, wenn er nicht genau in die Rille der Schnurscheibe paßt.

Lederschnuren sind starrer, aber eben deswegen nicht gut für kleine Rollen zu verwenden, wie sie meist an kleinen Elektromotoren sitzen. Angelschnur ist ein vorzügliches Material von großer Festigkeit und guter Adhäsion und schleudert ihrer geringen Masse wegen sehr wenig. Alle diese Materialien adhärieren viel besser, wenn man sie mit einer passenden Adhäsionsmasse[1]) bestreicht. Für Angelschnur dient Wachs oder Kolophonium, für Leder käufliches „Adhäsionsfett". Darmsaiten seift man schwach ein, um sie weicher zu machen.

Sollen die Überträger ganz oder teilweise unter Wasser laufen, wie z. B. bei manchen Thermostaten, so ist Kautschuk zu vermeiden, weil er zu leicht gleitet; auch hier ist das beste Material gut geteerte oder anderweit geschützte Angelschnur, weil sie, einmal richtig gespannt, dauernd ihre Länge behält und gut haftet.

Die Koppelung der Enden geschieht bei Darmsaite, Angelschnur und Bindfaden durch Bindung eines Knoten, oder dadurch, daß man die Enden einige Zentimeter weit übereinander schiebt und dann durch umgebundene Hanfzwirnfäden zusammenpreßt. Aufgießen einiger Tropfen Wachslösung macht bei Angelschnur und Bindfaden die Verbindung noch haltbarer. Sehr bequem ist die Benutzung von käuflichen „Darmsaitenschlössern"[2]), in die man die Fadenenden einkittet oder einschraubt. Lederriemen werden ebenso geschlossen, und sind mit Schloß versehen im Handel zu haben. Man kann auch ihre Enden glatt abschneiden, in jedes mit einem heißen Nagel quer ein rundes Loch bohren und dann beide mittels einer Drahtöse vereinigen. Schräg abgeschnittene Enden (Länge der Schnittfläche mindestens etwa das Dreifache des Durchmessers) werden mittels

[1]) Adhäsionsmassen wirken am besten, wenn ihre Kohäsion der Adhäsion an Riemen und Welle möglichst nahe liegt, während bei Schmiermitteln beide wesentlich verschieden sein sollen.

[2]) Zu beziehen von G. JACOB, Leipzig, Katharinenstr. 12.

Lederleim verklebt und senkrecht zum Schnitt mittels eines durch beide gebohrten weichen Drahtes, der dann außen um die Schnur gewickelt und in sich verhängt wird, verbunden.

Gleicherweise verfährt man mit Kautschuk, nur dient hier zum Kleben Paragummilösung. Geschlossene Kautschukringe ohne Naht werden im Handel nach Bestellung angefertigt. Sie eignen sich für besonders gleichförmige, stoßfreie Übertragung, z. B. für Tachymeter. An ihrer Stelle kann man mit Vorteil, besonders auch für kurze Strecken, die käuflichen „Gummibänder“ benutzen. Diese sind nicht über Scheiben zu führen, sondern über Kugeln ohne Rille. Für sehr kurze Strecken ist auch das weiche Leder der Schuhbänder gut verwendbar.

Kautschukschlauch schließt man durch einen Knebel. Man knüpft an jedes Ende eines kurzen Bindfadenstückes einen Knoten, stopft je einen davon in ein Ende des Schlauches und bindet dieses dann zu.

Bindfaden kann, wenn er mindestens dreidrähtig ist, sehr fest durch Spleißen geschlossen werden. Man dreht die Enden einige Zentimeter weit auf, wachst die Fäden und flicht sie entweder in das andere Ende oder, nach Umfassen je eines entgegenliegenden Fadens, in das eigene Ende zurück.

Drahtspiralen werden einfach durch Einhaken des einen Endes in das andere geschlossen und eventuell verlötet.

Von sehr weitgehender Anwendbarkeit sind biegsame Wellen. Wenn die käuflichen[1]), meist doppelt gewickelten, zu schwer sind, wickelt man sie selbst aus Draht, am besten Stahldraht. Die Windungen brauchen für schwache Leistungen nicht ganz dicht aneinander zu liegen. Man befestigt sie auf den beiden zu verbindenden Achsen und achtet darauf, daß an jedem Ende die Achse einige Windungen tief eingeschoben wird.

Heizung durch Flüssigkeitsströme. In manchen Fällen, insbesondere bei optischen oder photochemischen Messungen, oder bei Apparaten, die im Thermostaten abgelesen werden müssen, ist es unbequem, den Versuchsraum in den Thermostaten zu verlegen. Man bedient sich dann zur Unterbringung des Versuchsraumes eines besonderen, meist gläsernen[2]) Thermostaten, der von einem Flüssigkeitsstrom von konstanter Temperatur durchflossen ist. Die Temperierung dieses Flüssigkeitsstromes kann in mannigfacher Weise geschehen: es kann Leitungswasser durch eine Bleischlange fließen, die in einem Hilfsthermostaten untergebracht ist, oder es kann die Badflüssigkeit des Hilfsthermostaten direkt zur Speisung des Versuchs-

[1]) Zu beziehen bei E. MÜLLER, Dresden, Marienstr. 34.

[2]) Man kittet auf einen Blechrahmen zwei Glasplatten. Für Temperaturen bis etwa 50° aufwärts sind „Aquarienkästen“ oder „Batteriegläser“ gut geeignet. Man kann sie nicht von außen durch Gas heizen.

thermostaten dienen, wobei natürlich für Nachlieferung der verbrauchten Flüssigkeit zu sorgen ist[1]). Es wird also zweckmäßig mit Zirkulation gearbeitet und die abgelaufene Flüssigkeit dauernd wieder in den Hilfsthermostaten zurückgepumpt.

Sind die Abkühlungsverhältnisse des Versuchsthermostaten einigermaßen konstant, so kann man durch geeignet regulierte Drosselung des Flüssigkeitsstromes eine bestimmte konstante Temperaturdifferenz zwischen Versuchs- und Hilfsthermostaten einstellen; es handelt sich dann um Konstanterhaltung der Temperatur nach dem Prinzip des stationären Wärmeflusses (S. 125). Weit zweckmäßiger ist es indes, die Flüssigkeitszirkulation möglichst groß zu machen, so daß der Versuchsthermostat nahezu die gleiche Temperatur wie der Hilfsthermostat hat[2]). Über Zirkulation des Wassers vgl. S. 138.

Thermostaten unter Zimmertemperatur. Sämtliche bisher beschriebenen selbsttätigen Thermostaten geben die überschüssige Wärme an die Umgebung ab, sind also nur für Temperaturen über der Zimmertemperatur zu gebrauchen. Um sie für niedrigere Temperaturen verwendbar zu machen, kühlt man das Bad dauernd durch einen Strom Leitungswasser, entweder indem man das Wasser eine auf den Boden des Bades gelegte Bleirohrspirale durchfließen läßt oder, falls die Badflüssigkeit aus Wasser besteht, einfach, indem man das Leitungswasser zufließen und den Überschuß durch einen Überlauf abfließen läßt. Die Mündung des Zuflußrohres muß sich in der Nähe des Rührwerkes befinden. Durch passende Regulierung des Kaltwasserstromes und der Gasheizung kann man den Verbrauch von Wasser und Gas auf ein Minimum beschränken. Für Temperaturen herunter bis 0° wird der Wasserstrom durch Eis vorgekühlt.

Ebenfalls zum Konstanthalten von Temperaturen unter der des Zimmers dient der Kaltwasserregulator von FOOTE[3]). Er reguliert die Wärmeabfuhr

[1]) In beiden Fällen wird die Einrichtung des Hilfsthermostaten besonders einfach, wenn er die Temperatur 0° oder 100° hat.

[2]) Näheres hierüber sowie über Laboratoriumsflüssigkeitspumpen siehe bei R. LUTHER, Ch. Ztg. 32, 267. 1908; vgl. ferner BRADLEY u. BROWNE, J. physical Chem. 6, 118. 1902; DERBY, daselbst 5, 18. 1901. Brauchbar sind auch die kleineren Automobilkühlwasserpumpen (BODENSTEIN, Z. Elektrochem. 24, 186. 1918).

[3]) Z. physikal. Ch. 33, 740. 1900. — Einen komplizierten Apparat mit Hilfsbad, der auf ± 0,03° genau arbeiten soll, beschreiben WALTON u. JUDD, Ref. Mech.-Ztg. 1915, 156.

(bewirkt durch kaltes Wasser), während die Wärmezufuhr auf Kosten der höheren Temperatur des Zimmers erfolgt (Fig. 71).

Die in *a* befindliche Flüssigkeit dehnt sich beim Überschreiten der gewünschten Temperatur aus und verschließt durch das in *c* befindliche Quecksilber die Mündung *d* des Abflußrohres *d*—*f*. Das aus *h* in langsamem Strom fließende kalte Wasser nimmt durch *g* seinen Weg in das Badwasser. Sinkt die Temperatur, so wird *d* geöffnet und das Wasser fließt durch *f* außerhalb des Thermostaten ab.

Fig. 71. Kaltwasserregulator

Tiefe Temperaturen. Für sehr tiefe Temperaturen dienen entweder die S. 120 angegebenen Kryohydrate oder kondensierte Gase. Des Preises wegen und aus anderen Gründen werden gelegentlich verwendete Stoffe wie Methylchlorid, Ammoniak, Schwefeldioxyd und Stickoxydul im Laboratoriumsbetrieb meist nicht in Frage kommen. Dagegen wird das feste Kohlendioxyd vielfach benutzt. Man verwendet es in Gemischen mit Alkohol oder Äther, die eine Temperatur von — 78° annehmen; noch tiefer kann man kommen, wenn man festes Kohlendioxyd mit Aceton mischt und einen vorgekühlten Strom von Luft oder einem anderen Gase hindurchtreibt[1]). Die Vorkühlung erfolgt sehr einfach nach dem Gegenstromprinzip, indem das Zuführungsrohr mit einem zweiten Rohr umgeben wird, durch das der Abdampf streicht. Die Temperatur kann so bis — 115° getrieben werden; als Gefäße benutzt man DEWARsche Becher. Diese Anordnung erlaubt, die Temperatur durch die Luftgeschwindigkeit zu regulieren, und ist auch für weniger tiefe Temperaturen, z. B. für kryoskopische Bäder, mit Erfolg verwendet worden[2]).

Temperaturen zwischen — 78° und — 180° kann man durch reguliertes Zutropfen von flüssiger Luft in das Bad erzeugen[3]). In einfacherer Weise

[1]) D'ARSONVAL, C. r. **133**, 980. 1901. Durch Sublimierenlassen des festen Kohlendioxyds (im Gemenge mit Äther) bei verschiedenen Drucken kann die Temperatur zwischen — 77,0° und — 116,7° verändert werden. Vgl. J. u. A. ZELENY, Physikal. Z. **7**, 716. 1907. Über die hierzu nötigen Manostaten siehe Kap. 14.

[2]) RAOULT, Z. physikal. Ch. **27**, 617. 1898.

[3]) Als Badflüssigkeit kann natürlich jede Substanz dienen, die bei der gewünschten Temperatur flüssig, nicht zäh und wenig flüchtig ist. Sollen keine entzündbaren Dämpfe entwickelt werden, so benutzt man organische Halogenverbindungen (bis — 150°). Vgl. KANOLT, Chem. Ztrblt. **1926**, II, 612.

als durch Zutropfen erreicht man die Kühlung eines geeigneten Flüssigkeitsbades durch den kleinen Apparat Fig. 72. Ein doppelwandiges Rohr, das innen mit flüssiger Luft, Kohlendioxydbrei oder einer anderen Kühlmasse gefüllt ist, trägt ein seitliches Ansatzrohr mit zwei Hähnen. Vor der Füllung wird der Zwischenraum möglichst leer gepumpt. Man taucht das Rohr in die vorgekühlte Badflüssigkeit, steigt deren Temperatur, so läßt man durch die Hähne sehr kleine Luftmengen eintreten, was den Wärmeaustausch vergrößert[1]).

Sehr bequem läßt sich der Luftzutritt auch einrichten, wenn man bei *a* noch ein BAUERsches[2]) Luftventil (Fig. 73) ansetzt (der eine Glashahn kann

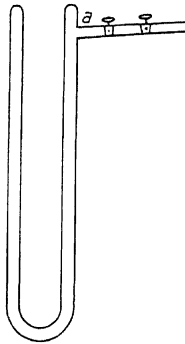



Fig. 72. Vakuumkühler Fig. 73. Luftventil

dann wegfallen). Dieses läßt bei äußerem Überdruck durch den porösen Stopfen *p* eine kleine Luftmenge nach *f* treten, von wo sie durch einen zweiten solchen Stopfen in den Innenraum gelangt. Nach Aufhören des Überdruckes schließt das Quecksilber bei *p* wieder ab. Für das Leerpumpen muß dann aber eine zweite abschließbare Öffnung angebracht werden.

Für noch tiefere Temperaturen bedient man sich der flüssigen Luft[3]), so daß man sie eventuell unter verschiedenem Druck sieden oder von einem

[1]) DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, Z. physikal. Ch. 90, 516. 1915.

[2]) Zu beziehen von HEINZ BAUER, Jena.

[3]) ROTHE, Z. Instr. 22, 14 u. 33. 1902; STOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3393. 1906.

vorgekühlten Gasstrom durchstreichen läßt (s. o.). Sehr tief kommt man mit flüssigem Wasserstoff, der in einem relativ billigen Apparat nach NERNST[1]) hergestellt werden kann.

Einfach und sehr wirksam ist die Anordnung von HENNING[2]). Ein Vorratsgefäß mit flüssiger Luft ist einerseits mit einem den Druck regulierenden Austrittsrohr verbunden, andererseits durch ein doppelwandiges Rohr, dessen Zwischenraum luftleer gemacht ist, mit der Badflüssigkeit. Es mündet dort direkt innerhalb eines kräftig wirkenden Schraubenrührers in ein U-Rohr, wo die Luft verdampft und dann fortgeht. Die Eintrittsgeschwindigkeit stellt man mittels des Druckregulators ein.

Übrigens ist es leicht, eine automatische Regulierung anzuwenden. Man braucht nur etwa ein kleines Gasthermometergefäß in das Bad zu bringen und mit dessen Hilfe durch elektrischen Stromschluß den Dampfaustritt in das Bad oder in die Atmosphäre zu leiten. Auch kann man dauernd zu stark kühlen und die Regulierung mit einer elektrischen Heizspirale automatisch ausführen.

Um besonders gut gegen Wärmezufluß zu schützen, bringt man nach ROTHE[3]) die Regulierflüssigkeit in ein DEWAR-Gefäß und setzt in dieses ein zweites, das eine Badflüssigkeit enthält. Hat man außen z. B. flüssige Luft und will innen eine höhere Temperatur einstellen, so heizt man innen elektrisch; solche Thermostaten mit sehr geringem Wärmeverluste sind, wie schon S. 119 erwähnt wurde, nur dann zu empfehlen, wenn der in ihnen zu untersuchende Vorgang ohne merkliche Wärmetönung verläuft[4]).

Elektrische Heizung. Nicht nur für höhere Temperaturen, sondern auch für Flüssigkeitsthermostaten, also zwischen Zimmertemperatur und etwa 400°, ist diese sehr saubere und bequeme Heizungsart vielfach anwendbar. Insbesondere, wenn es sich um die Heizung durchsichtiger langgestreckter

[1]) Z. Elektrochem. **17**, 735. 1911. Siehe auch LATIMER, BUFFINGTON u. J. Am. chem. Soc. **47**, 1571. 1925. Lieferant HOENOW, Berlin, Bunsenstr. 1.

[2]) Z. Instr. **33**, 33. 1913; siehe auch R. GANS u. DE FONSECA, Ann. Physik (4) **61**, 746. 1920.

[3]) Z. Instr. **22**, 14. 33. 1902. Siehe ferner WALTER u. LOOMIS, J. Am. chem. Soc. **47**, 2302. 1925. D. H. ANDREWS, J. Franklin Inst. **206**, 285. 1928. H. SINOZAKI u. R. HARA, Techn. Rep. Tôhoku Univ. **6**, 121. 1926.

[4]) Betreffs der Verwendung von Helium für tiefste Temperaturen nach KAMERLINGH ONNES vgl. HENNING, Temperaturmessung (Braunschweig, VIEWEG). Die Technik dieser Anordnungen ist neuerdings durch A. EUCKEN, F. SIMON und W. MEISSNER sowie im Leidener Laboratorium sehr verbessert worden. Vgl. etwa die Darstellung von W. MEISSNER im XI. Bande des „Handbuches der Physik“ (Berlin 1926) und von H. LENZ in Bd. IX_1 des „Handbuches der Exp. Physik“.

Gefäße (zur Aufnahme von Differentialtensimetern, Dilatometern usw.) handelt, ist die elektrische Heizung vor allen anderen am Platz. Die gelegentlich vorgeschlagene Heizung von außen, wobei eine Glühlampe ganz wie die Heizflamme in Fig. 56 sich unter dem Thermostaten befindet, ist unökonomisch. Rationeller ist Innenheizung. Wenn die Badflüssigkeit nichtleitend ist, so wird der Heizdraht aus Nickelin, Neusilber, Konstantan oder dgl. nackt auf ein Glasrohr, oder noch besser auf einen Rahmen aus Glas- oder Porzellanröhren gewickelt. Besteht dagegen die Badflüssigkeit aus Wasser, so muß der Heizdraht eingeschlossen werden, da es keinen Isolierlack gibt, der auf die Dauer der Einwirkung von warmem Wasser standhält.

Man kann nach dem Vorgang von Gouy gewöhnliche Kohlefadenglühlampen verwenden (am besten langgestreckte), die in einem unten geschlossenen, innen geschwärzten Metallrohr untergebracht sind. Das Rohr wird in die Badflüssigkeit gesenkt, und die Energieübertragung erfolgt durch Strahlung (sie nehmen pro Kerze 3,5 Watt auf).

Der Wärmeaustausch erfolgt etwas träge. Besser ist es deshalb, die Fassung der Lampe nebst angelöteten Zuleitungen in ein passendes Rohr einzukitten und die Lampe direkt einzutauchen; Metallfadenlampen sollen außen geschwärzt werden (Fig. 74)[1]. Der Kitt muß die Metallfassung der Lampe überdecken und in die inneren Glasröhren hineingesaugt sein. Man kann auch die käuflichen „Tauchsieder" verwenden oder einen solchen wie folgt selbst herstellen. Auf ein dünnwandiges Messingrohr (Fig. 75) wird der doppelt mit Seide umsponnene Widerstandsdraht von geeigneten Dimensionen bifilar, d. h. in der Mitte geknickt, aufgewickelt. Über das so bewickelte Rohr wird ein zweites dünnwandiges Messingrohr, das knapp über die Wickelung paßt, geschoben und am unteren Ende bei *a*, nötigenfalls unter Einschieben eines Messingringes, mit dem inneren Rohr flüssigkeitsdicht verlötet, sodann außen vernickelt. In den schmalen ringförmigen Zwischenraum werden zwecks besserer Wärmeübertragung hochsiedendes Petroleum, „Trans-

Fig. 74. Heizlampe

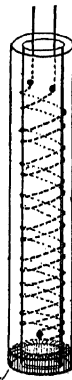



Fig. 75. Heizspirale

[1] Lampen, bei welchen das Glasrohr direkt angeschmolzen ist, liefert Berlin-Pankow, Mühlenstraße.

formatoröl", „Vakuumöl" oder dgl. gegossen, die aber keine Säure enthalten dürfen[1]).

COHEN und MOESVELD[2]) haben den Heizdraht auf Glimmerblatt gewickelt, mit Kautschuklösung bestrichen, dann den Kautschuk vulkanisiert, mit Graphit bestrichen und elektrolytisch verkupfert und vergoldet. Diese Isolation erwies sich als zuverlässig.

Diese Drahtheizkörper eignen sich nur für mäßig hohe Temperaturen. Gefährdet sind sie durch mangelhafte Isolation nach außen bei leitenden Badflüssigkeiten; sie können dadurch sehr schnell zerstört werden.

Einen einfachen und anscheinend recht brauchbaren Heizkörper erhält man durch Einstampfen von gutem Schuppengraphit in ein U-förmig gebogenes Hartglasrohr mit Metallzuleitungen an den Enden der Graphitsäule. Bei einer Länge von 40 cm und einem Durchmesser von 3 mm hat eine solche Säule einige Hundert Ohm Widerstand, gibt also mit 110 Volt etwa 10—20 cal pro Sekunde.

Die Regulierung des Heizstromes geschieht mit Hilfe der S. 134 besprochenen Regulatoren, wobei ein Relais einzuschalten ist, falls hochgespannter Strom verwendet wird[3]).

Die Schaltung bei der elektrischen Heizung muß außer Stromquelle und Heizkörper auch einen Regulierwiderstand (vgl. Kap. 14) enthalten, unter Umständen ist die Miteinschaltung eines Amperemeters vorteil-

[1]) Die im Handel befindlichen „Tauchsieder" sind auf etwa 0,5 Kilowatt gewickelt und haben etwas kurze Ansatzröhren. Die Isolation soll nicht aus Asbest bestehen. Lange Formen liefern INDUSTRELLA, Berlin SW 48, Friedrichstr. 238; R. SCHÖNING, Berlin SW 68, Alte Jakobstr. 8; ZEVA, ELEKTRIZITÄTS-A.-G., Niederzwehren b. Kassel; LOKIWERK, Offenbach a. M., Eisenbahnstr. 48/57. — Die Preise bewegen sich zwischen 5 und 10 RM.

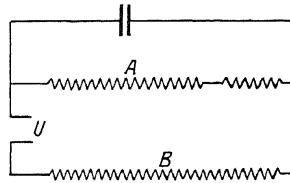
[2]) Z. physikal. Ch. **95**, 311 1920.

[3]) Über elektrisch geheizte Thermostaten siehe u. a. MARIE u. MARQUIS, C. r. **136**, 614. 1903; ROTHE, Z. Instr. **22**, 14, 33. 1902; GEER, J. physical. Chem. **6**, 85. 1902; TH. W. RICHARDS, Z. physikal. Ch. **56**, 358. 1906; J. Am. chem. Soc. **37**, 1718. 1915; MORSE u. HOLLAND, Am. chem. J. **41**, 92. 1909; ST. YOUNG, J. Am. chem. Soc. **23**, 327. 1901. — Die Regulierung kann sehr empfindlich gemacht werden, wenn man eine Thermobatterie (s. Kap. 19) auf ein Galvanometer wirken läßt, dessen Spiegel einen Lichtstrahl auf ein lichtelektrisches Relais (Photozelle, Selenzelle u. a.) wirft. Anordnungen dieser Art bei F. DANIELS, J. Am. chem. Soc. **38**, 1473. 1916; ADAMS u. WHITE, Physic. Rev. **14**, 44. 1919; H. FS. ROBERTS, J. opt. Soc. Am. **6**, Nr. 9. 1922; SCHREINER, HOLTZMARK u. TRUMPY, Z. Elektrochem. **30**, 293. 1924; H. S. ROBERTS, J. opt. Soc. Am. **11**, Nr. 2, 1925; MCINNES, COWPERTHWAITE u. BLASCHARD, J. Am. chem. Soc. **48**, 1909. 1926; B. NOYES jr., J. opt. Soc. Am. **17**, 127. 1928. Man soll zu solchen Anordnungen, die unter Umständen auf 0,001° empfindlich sind, nur greifen, wenn nicht nur das Reguliersystem, sondern auch das ganze Bad auf dieser Konstanz gehalten werden kann.

haft. Wenn nämlich Zimmertemperatur und Ventilation wenig schwanken, auch Verdampfung der Badflüssigkeit keine erhebliche Rolle spielt, so entspricht einer bestimmten Temperatur bei jeder bestimmten Anordnung des Thermostaten eine nur sehr wenig schwankende Stromstärke, besonders dann, wenn statt des Maschinenstromes Akkumulatoren verwendet werden. Man kann also durch passende Wahl der Stromstärke allein die gewünschte Temperatur nahezu richtig einstellen.

Vorteilhaft ist es, die Heizleitung zu teilen, was allerdings zwei Heizkörper nötig macht. Man belastet den einen A dauernd mit nahezu aber nicht völlig zur Erhaltung der Temperatur ausreichender Stromstärke, den anderen (B, der keinen Vorschaltwiderstand braucht) läßt man zusatzweise durch den Regulator einschalten. Die Schaltung sieht dann aus wie in Fig. 76; bei U liegt der Unterbrecher. Dieses Prinzip empfiehlt sich auch für elektrische Öfen (s. u.).

Fig. 76. Heizschaltung

Auch direktes Heizen des Bades mit Wechselstrom ist sehr wirksam (Bodenstein).

Elektrische Öfen. Die eigentlichen elektrischen Öfen[1]) ohne Badflüssigkeit sind heute außerordentlich verbreitet wegen ihres geringen Umfanges und ihrer bequemeren Regulierfähigkeit im Vergleich zu Gasöfen.

Es kommen für unsere Zwecke hauptsächlich Widerstandsöfen in Betracht, deren Ausführungsformen außerordentlich mannigfaltig sind, so daß bezüglich Einzelheiten auf die Originalliteratur verwiesen sei. An dieser Stelle können nur die allgemeinen Konstruktionsprinzipien gebracht werden.

Da die aufgewendete elektrische Energie nach Erreichung des stationären Temperaturzustandes bei gegebener Temperatur des Heizwiderstandes nur zur Deckung des Wärmeverlustes nach außen[2]) dient, so wird man bei Dauerbetrieb aus ökonomischen Rücksichten diesen Wärmeverlust möglichst klein machen.

Einhüllen des Ofens in schlechtleitende Materialien, z. B. Diatomitsteine[3]), ferner auch Kieselgur, dann fast ebensogut Magnesia, dann Carborundum, Sand[4]); Vermindern der Ausstrahlung der äußersten Schicht

[1]) Zu manchen Zwecken sind schon offene elektrische Heizplatten verwendbar, die im Handel zu haben sind; eine Konstruktion mit Selbstregulierung liefert Heraeus.

[2]) Über dessen empirische Bestimmung siehe R. Hutton, Trans. Farad. Soc. 1, 1905. (Siehe auch Kap. 13.)

[3]) Von Hartmann & Grünzweig, Ludwigshafen.

[4]) Vgl. R. Hutton, l. c.; s. a. S. 136, Anm. 5.

durch Umkleidung mit Aluminiumblech, bei Temperaturen bis 300° auch Verwendung von DEWAR-Gefäßen[1]) sind Mittel, um diesen Zweck zu erreichen.

Bei weitem am wichtigsten ist das Vermeiden von Luftströmungen, denn der allergrößte Teil des Wärmeverlustes erfolgt durch Konvektion. Am ungünstigsten sind daher beiderseits offene „Röhrenöfen" mit vertikaler Achse (Fig. 77 a), günstiger solche mit horizontaler Achse (Fig. 77 b), wesentlich günstiger einseitig geschlossene Gefäßöfen (Fig. 77 c und d), und zwar insbesondere dann, wenn sie glockenähnlich oben geschlossen, unten offen sind (Fig. 77 d). Die für die Ökonomie günstigen stagnierenden Luftschichten können sich indes nur ausbilden, wenn der Verschluß an dem einen Ende gut ist[2]). Auch in solchen besteht aber ein vertikales Temperaturgefälle. Man kann dies verkleinern wenn man die Wickelung unten enger macht als oben.

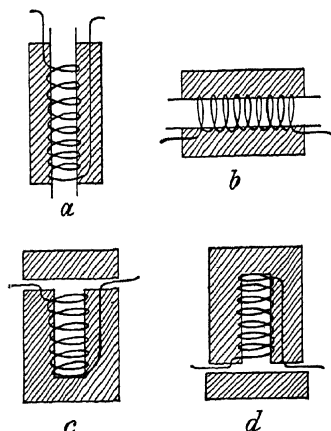



Fig. 77. Ofentypen

Die Verminderung des Wärmeverlustes geht ceteris paribus meist mit einer Vergrößerung der Wärmekapazität Hand in Hand. Hierdurch wird die zum Anheizen erforderliche Zeit und Energie, sowie unter Umständen die Trägheit beim Regulieren störend vergrößert. Es muß also auf die Versuchsdauer Rücksicht genommen werden. Ferner muß berücksichtigt werden, daß, wenn im Versuchsraum erhebliche Wärmeentwicklung stattfindet, die Temperatur des Ofeninneren bei geringer Wärmeleitung so hoch steigen kann, daß der Widerstandsdraht schmilzt.

Die Temperatur im eigentlichen Versuchsraum ist stets niedriger als die Temperatur des Heizwiderstandes, und zwar ist die Temperaturdifferenz um so kleiner, die „Temperaturausnutzung" also um so besser, je geringer der Wärmeverlust aus dem Inneren, und je besser der Wärmeaustausch zwischen Heizwiderstand und dem Inneren ist. Aus dem ersten Grunde sind wieder vertikale Röhrenöfen am unrationellsten, geschlossene Glockenöfen am rationellsten. Im Hinblick auf den zweiten Punkt sind Öfen, bei

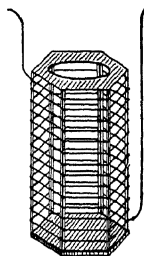
[1]) G. STERN, Z. physikal. Ch. 65, 667. 1909.

[2]) Vgl. P. WAENTIG, Z. physikal. Ch. 51, 442. 1905.

denen der Versuchsraum direkt an den Heizwiderstand grenzt, die besten[1]): die Temperatur im Versuchsraum unterscheidet sich nur wenig von der Temperatur des Heizwiderstandes, und die maximal erzielbare Temperatur ist nur durch die Temperaturbeständigkeit des Materials des Heizwiderstandes begrenzt. Platin ermöglicht etwa 1600°, Iridium fast 2000°, Nickel etwa 1400°, Kohle etwa 3000° zu erreichen. Es sind verschiedene Ausführungsformen vorgeschlagen worden: Platin-[2]), Iridium-[3]), Wolfram-[4]), Kohlerohre,[5]) die von hohen Stromstärken durchflossen werden; für geringere Stromstärken spiralförmig aufgeschnittene Kohlerohre[6]), zickzackförmig angeordnete Kohlestäbe[7]), auf ein Gerüst von Porzellanstäben aufgewickelter Widerstandsdraht[8]) (sogenannte Laternenöfen, Fig. 78). Auch wenn das Widerstandsmaterial nicht direkt an den Innenraum grenzt, ist man für möglichst gute Wärmeübertragung nach innen besorgt: das zu bewickelnde Rohr soll, wenn es nicht aus Metall besteht, dünnwandig sein, der Heizdraht am besten flachgedrückt.

Fig. 78.
Laternenofen

In sehr bequemer Weise kann man besonders für schwache Erhitzung das Drahtasbestgewebe von C. SCHNIEWINDT-Neuenrade oder der HEIZ- UND WIDERSTANDSGESELLSCHAFT, Menden, Kr. Iserlohn in Westf., verwenden.

Soll der Ofen einen Dauerbetrieb aushalten, so muß das Material sowohl des Ofens wie des Widerstandes beständig sein. Während für Temperaturen bis etwa 600° ein elektrischer Ofen sich leicht aus einem mit

[1]) Dies läßt sich erreichen, wenn man erst auf einen zerlegbaren Holzkern wickelt, dann das ganze in das Porzellanrohr einführt, den Draht darin mit Magnesiazement festkittet und endlich die Holzteile herauszieht. DAY u. CLEMENT, Am. J. Sci. **26**, 405. 1908.

[2]) HABER, Habilitationsschrift, München 1900.

[3]) NERNST, Z. Elektrochem. **9**, 627. 1903; PRING u. HUTTON, J. chem. Soc. London **89**, 1591. 1906.

[4]) FISCHER u. TIEDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1717. 1911; V. WARTENBERG, Z. Elektrochem. **15**, 867. Wolframmaterialien liefern J. PINTSCH, Berlin; HERAEUS, Hanau; BAYR. METALLWERKE, Landshut.

[5]) LUMMER u. PRINGSHEIM, Verh. physikal. Ges. **1903**, 3. Ein bis etwa 1600° sehr gutes Material ist das von der Gesellschaft PROMETHEUS, Frankfurt a. M., zu beziehende, wesentlich aus Siliciumcarbid bestehende Silundum, das etwas höheren Widerstand hat als Kohle und nicht brennt; vgl. HEMPEL, Z. angew. Ch. **23**, 291. 1910; sowie Silit von GEBR. SIEMENS in Berlin-Lichtenberg.

[6]) Katalog GEBR. RUHSTRAT, Göttingen; OBERHOFFER, Stahl u. Eisen **27**,1764.1907.

[7]) W. HEMPEL, Ber. d. 5. Intern. Kongr. f. angew. Chem. 1903; A. FINKELSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1585. 1906.

[8]) REYNOLDS Dissert. Göttingen (1902); F. WEIGERT, Ann. Physik (4) **24**, 55. 1907.

Asbestpapier bekleideten Messingrohr, das mit dem Widerstand bewickelt und nach außen wieder mit Asbestpapier, Kieselgur usw. geschützt wird, improvisieren läßt, müssen Öfen für höhere Temperaturen sorgfältiger gebaut werden. Den Widerstandsdraht direkt auf Porzellanrohr zu wickeln, ist in mancherlei Hinsicht nicht ganz zweckmäßig. Porzellan, Ton, Chamotte fangen schon bei 1500° merklich an zu sintern, auch leiten sie bei höheren Temperaturen merklich den Strom[1]), endlich wird Platindraht (noch rascher dünne Platinfolie) in Berührung mit siliciumhaltigen Materialien korrodiert. Es ist daher zu empfehlen, bei Benutzung von Platin als Widerstandsmaterial entweder Rohre resp. Gefäße aus Magnesia[2]) oder Zirkon[3]) zu benutzen, die beide erst bei sehr hohen Temperaturen leiten, oder unglasierte Porzellan- oder Tongefäße mit der von GUNTZ[4]) vorgeschlagenen Mischung zu umkleiden. Diese erhält man durch Mischen etwa gleicher Teile vorher stark geglühter und feingepulverter Magnesia und (siliciumfreier) Tonerde. Die Mischung wird mit Wasser angerührt und, anfangs dünnflüssig, später breiig, zu einer Dicke von etwa 1 mm blasenfrei aufgestrichen. Nachdem sie an der Luft getrocknet ist, wickelt man den Draht auf und belegt diesen dann mit einer zweiten Schicht der Breimasse. Hierauf läßt man an der Luft trocknen und schickt dann einen erst schwachen, zuletzt stärkeren Strom durch den Draht, um die Trocknung zu beenden.

Als Widerstandsmaterial ist Nickel für langandauernde hohe Temperaturen weniger geeignet als Platin resp. Platiniridium. Doch sind Reinnickeldrähte von mehr als 1 mm Durchmesser sehr dauerhaft. Sehr gut eignet sich Chromnickeldraht[5]), welcher in beliebiger Stärke, leider jedoch bisweilen in mangelhafter Qualität, im Handel zu haben ist. Für Öfen mäßiger Größe bis etwa 1200° ist 0,3 mm Platin passend[6]). Bei gleicher

[1]) Vgl. z. B. PIRANI u. MEYER, Z. Elektrochem. 15, 969. 1909.

[2]) Zu beziehen von der BERLINER PORZELLANMANUFAKTUR. Nahezu kieselsäurefreie Gefäße für elektrische Öfen liefert auch die Firma MOHR & LOERS, Rudolstadt i. Th. Über Selbstherstellung von Magnesiageräten vgl. MEHL, Witten u. SMITH, Ind. eng. Chem. 17, 1171. 1926 (vgl. auch S. 158).

[3]) Über einen Wolfram-Zirkon-Ofen s. W. M. COHN, Z. techn. Phys. 9, 110. 1928. Zirkonrohre liefern HALDENWANGER und die AUER-Gesellschaft.

[4]) J. Chim. physique 1, 177. 1903.

[5]) Erhältlich bei SCHNIEWINDT-Neuenrade, der HEIZ- u. WIDERSTANDSGESELLSCHAFT in Menden, SÖDING & HALBACH, Hagen i. W.

[6]) Über Wolfram- und Molybdändraht vgl. WINNE u. DANTSIZE, Ref. Ann. Physik Beibl. 36, 700. 1912; und dazu TIEDE u. BIRNBRÄUER, Z. anorg. Ch. 87, 129. 1914. Blech und Draht aus Wolfram liefern J. PINTSCH-Berlin, die OSRAM-GESELLSCHAFT und SIEMENS & HALSKE. Ebenda und bei der DEUTSCHEN GLÜHFADENFABRIK KURZ & SCHWARTZKOPFF, Berlin-Halensee, sind Blech und Draht aus Molybdän und Tantal zu haben.

Temperatur des Versuchsraumes, gleichen Ofendimensionen und gleichem Widerstande hat ein kürzerer und dünnerer Draht eine höhere Temperatur als ein längerer dickerer und wird daher ceteris paribus rascher unbrauchbar. Die Verwendung dickerer Drähte ist um so eher zu empfehlen, als bei dem hohen Platinpreise nur die Formkosten und Preisschwankungen wirklich zu bezahlen sind.

Die Regulierung geschieht meist von Hand, entweder durch Einhalten einer bestimmten Ofenklemmenspannung und Stromstärke, oder nach Beobachten der Temperatur.

Automatische Regulierung empfiehlt sich bei langdauerndem Betriebe und kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Der Regulator betätigt entweder mittels eines kleinen steuerbaren Motors einen Vorschaltwiderstand[1]) oder schaltet einen Teil der Heizwickelung, die in diesem Falle aus mehreren parallel arbeitenden Strecken bestehen muß, aus[2]) (vgl. oben S. 154). Die Regulatoren entsprechen den bekannten Prinzipien.

Bei völliger Ausschaltung des ganzen Heizkörpers tut man gut, mit Relais (vgl. Kap. 14) zu arbeiten. WHITE und ADAMS machen den Heizkörper zum Zweige einer WHEATSTONEschen Brücke (s. Kap. 17); es erfolgt dann bei konstanter Energiezufuhr Regulierung bei einer bestimmten eingestellten Temperatur. Die Autoren erzielten Konstanz auf 0,1° zwischen 500° und 1400°[3]).

Bei der Temperaturmessung ist zu berücksichtigen, daß die Mitte des Ofens meist eine höhere Temperatur hat als die Enden. Es empfiehlt sich daher, den Widerstandsdraht an den Enden dichter zu wickeln als in der Mitte. Bei der Temperaturmessung mit den hierzu meist verwendeten Thermoelementen ist ferner zu beachten, daß bei großer Drahtdicke infolge von Wärmeableitung unter Umständen die Temperatur leicht bis 20° zu niedrig angezeigt werden kann[4]).

Bei der Bemessung des Widerstandes muß berücksichtigt werden, daß Platin und Nickel bei einer Temperatur von etwa 1300° einen viermal so großen Widerstand wie bei Zimmertemperatur haben[5]). Es muß ferner bei der höchsten erwünschten Temperatur nur etwa 80—90% der verfügbaren

---

[1]) Vgl. z. B. O. HAHN, Z. physikal. Ch. **44**, 513. 1903; BODENSTEIN u. POHL, Z. Elektrochem. **11**, 373. 1905.

[2]) Eine etwas andere Anordnung bei BODENSTEIN u. KRANENDIECK, ebenda **18**, 417. 1912.

[3]) Physic. Rev. **14**, 44. 1919. S. a. ROBERTS, J. opt. Soc. Am. **11**, Nr. 2 (1925).

[4]) Vgl. z. B. MEISSNER, Ann. Physik Beibl. **1907**, 546; HOLBORN u. HENNING, Ann. Physik **23**, 809. 1907; O. KNOPP, Physikal. Z. **10**, 439. 1909; HEMPEL, Z. angew. Ch. **23**, 291. 1910.

[5]) Chromnickel hat einen kleineren Temperaturkoeffizienten.

Spannung am Ofen liegen, damit bei Spannungsschwankungen eine Regulierung möglich ist. Beim Anheizen wird zunächst nicht die volle Spannung angelegt, diese vielmehr erst nach Maßgabe der Temperatursteigerung vergrößert.

Zur Bemessung des Widerstandsdrahtes mögen folgende angenäherte Angaben dienen:

Der Durchmesser des Drahtes soll für eine zu erzielende Temperatur von t° Celsius nicht kleiner sein als etwa $d_{min} = 0{,}00025\, t$ mm.

Der Energieverbrauch (ε) eines gut geschützten Ofens von v cm³ Versuchsraum beträgt bei einer Temperatur von t° Celsius angenähert $\varepsilon = 7 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \cdot \sqrt[3]{v^2}$ Watt, kann aber bei Öfen mit großen Wärmeverlusten bis zehnmal so groß sein[1]).

Die Drahtwiderstandsöfen eignen sich für Laboratoriumsarbeit wegen ihrer Handlichkeit und weil man sie in gewünschten Abmessungen und für beliebige Spannung selbst herstellen kann. Doch sind sie, abgesehen von den Platin-, Molybdän- und Wolframdrahtöfen, nur bis höchstens 1200° hinauf benutzbar und brauchen verhältnismäßig große Anheizenergie. Deshalb verwendet man gelegentlich auch andere Formen, namentlich wenn es sich um Herstellung von Schmelzen handelt, wie bei metallographischen oder petrologischen Untersuchungen. Von diesen Formen, deren einige im großen Maßstabe in der Technik Verwendung finden, sind zu nennen die Widerstandsöfen, bei welchen der Draht durch andere Materialien ersetzt ist, die Kathodenstrahl- und Lichtbogenöfen und die Induktionsöfen.

Von den nichtmetallischen Widerstandsmaterialien wurden Kohle und Silit bereits genannt. Außer diesen werden noch Graphit, Kohlegrieß und

---

[1]) Über spezielle Ausführungsformen und Erfahrungen siehe außer den bereits zitierten Abhandlungen noch: HUTTON u. PATTERSON, Trans. Farad. Soc. **1**, 1905; LÖWENSTEIN, Z. physikal. Ch. **54**, 707. 1906; v. WARTENBERG, ebenda **46**, 513. 1906 (hier Beobachtung, daß die Zerstäubung von Platin- und Iridiumrohren durch Glasieren vermieden werden kann); WOLF u. MÜLLER, Z. Elektrochem. **20**, 1. 1914; RUFF, ebenda **20**, 177. 1914; Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1564. 1910; ASKENASY, ebenda **20**, 253. 1914; SCHNEU, Elektrochem. Z. **17**, 301. 1911; SLADE, Pr. Roy. Soc. A. **87**, 519. 1912; GILLETT, J. physical Chem. **15**, 213. 1911; RUDER, Ref. Chem. Ztrbl. **1919**, IV, 1038; FRIEDRICH, Metallurgie **4**, 778 u. **5**, 345; ferner für hohe Drucke: HUTTON u. PETAVAL, Ann. Physik **31**, 1032; NERNST u. JOST, Z. Elektrochem. **13**, 521. 1907; HABER, ebenda **14**, 183, 513. 1908; BOEKE, Z. anorg. Ch. **50**, 244. 1906. — Für Hochvakuum: BOLTON, Z. Elektrochem. **11**, 45. 1905; v. WARTENBERG, Techn.-Phys. Ges. **12**, 121. 1910; WEISS, Z. anorg. Ch. **65**, 148. 1910; RUFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1564. 1910; OESTERHELD, Z. Elektrochem. **21**, 54. 1915; TIEDE u. BIRNBRÄUER, Z. anorg. Ch. **87**, 129. 1914. — Vgl. ferner die S. 114 zitierte Monographie von HENNING, sowie F. M. JAEGER, Anleit. z. Ausführ. exakter physikochemischer Messungen bei hohen Temperaturen. Groningen 1913, und v. WARTENBERG in Handb. d. Experimentalphysik, Bd. IX_1.

) benutzt, und zwar meist in der Form, daß sie mehr oder weniger fest zwischen zwei Rohre aus nicht leitendem hochfeuerfestem Material eingebettet und durch ringförmige Elektroden abgeschlossen sind[2]). Sie können mit Gleichstrom oder Wechselstrom betrieben werden, und zwar verwendet man gewöhnlich hohe Stromstärken und Niederspannung, also Akkumulatoren oder Stadtspannung mit Transformator.

Kohle und besonders geformter Graphit (Kunstgraphit, Acheson) gestatten die Vereinfachung, daß der Heizkörper zugleich als Tiegel dienen kann, was natürlich schnelleres Arbeiten ermöglicht, aber für jede Charge einen neuen Tiegel erfordert. Diese Öfen erlauben sehr hohe Temperaturen zu erreichen (3000° oder mehr)[3]).

Der Lichtbogenofen kommt nur für Schmelzarbeiten in Betracht. Er arbeitet mittels eines Bogens zwischen einer Kohleelektrode und dem im Graphit- oder Kohletiegel enthaltenen Schmelzgute oder zwischen zwei Kohleelektroden unmittelbar über der Masse. Diese Anordnung arbeitet sehr schnell, da die gesamte Heizenergie direkt auf das Schmelzgut wirkt ohne vorher den Behälter zu erwärmen, und gewährt auch guten Schutz gegen Oxydation an der Luft selbst dann, wenn der Ofen nicht abgedeckt ist. Allerdings ist Aufnahme von Kohlenstoff in die Schmelze nicht ausgeschlossen. Die älteste Laboratoriumsform ist der Ofen von Moissan[4]), die technischen Formen (Héroult, Girod, Nathusius) kombinieren die Bogenwirkung mit Widerstandsheizung.

Der Lichtbogenofen kann auch für Schmelzung im Vakuum oder beliebiger Atmosphäre dienen, und zwar ist es möglich, den feuerfesten Tiegel mit dem Objekte in Hüllen aus Glas oder Quarz einzuschließen, weil dies Schmelzen nur ganz kurze Zeit dauert. Man betreibt ihn mit kräftigen Induktionsapparaten oder kleinen Wechselstrommaschinen, als Elektrodenmaterial eignet sich Wolfram oder Tantal.

Ebenfalls für kleine Mengen und sehr hohe Temperaturen eignet sich der Kathodenstrahlofen, bei welchem das Objekt in den Brennpunkt eines Strahlenkegels gebracht wird. Diese Öfen können ganz in Glas eingebaut und evakuiert werden, was ja schon für ihren Betrieb nötig ist.

[1]) Zu beziehen von der Kryptol-Gesellschaft, Berlin.

[2]) Häufig schützt man sie vor Oxydation mittels eines durchgeleiteten Leuchtgasstromes, doch sind dann bei unvorsichtiger Handhabung kleine Explosionen möglich.

[3]) Im Laboratorium arbeitet man mit den kleinen Formen, welche als Nernst-Tammann-Öfen bezeichnet zu werden pflegen. Die größeren Apparate der Technik sind die Helberger-Öfen.

[4]) Moissan, Der elektrische Ofen. (Deutsch von Th. Zettel.)

Im Handel sind sie noch nicht erhältlich, obwohl bereits mehrere Mitteilungen über ihre Konstruktion vorliegen[1]). Jedoch kann man sie selbst bauen.

Von den Induktionsöfen kommen nur die mit Hochfrequenz arbeitenden Anordnungen in Betracht. Diese werden in der Technik in großen Abmessungen verwendet[2]), doch gibt es auch kleinere Formen, welche im Laboratorium benutzt werden können. Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einer Induktionsspule, welche den Tiegel mit dem zu schmelzenden Metalle umgibt und der ein starker Kondensator parallel geschaltet ist. Der gewöhnlich niederfrequente Wechselstrom wird zunächst auf hohe Spannung transformiert und sodann mittels geeigneter Vorrichtungen auf hohe Frequenz übersetzt, und zwar aus theoretischen Gründen bei großen Anlagen weniger hoch als bei kleinen. Die für Laboratorien in Betracht kommenden kleinen Anlagen von etwa 3 Kilowatt können $^1/_2$ kg Eisen in etwa einer Viertelstunde schmelzen.

Gefäßmaterialien. Da Hartglas höchstens bis 600° zuverlässig ist[3]), so wählt man in Fällen, wo das Heizgut nicht direkt mit dem Heizkörper oder Ofenrohr in Berührung kommen soll, für die Gefäße entweder geeignete Metalle — Nickel, Silber, Platin, Gold, Eisen, Kupfer, Wolfram, Molybdän[4]) — oder solche aus Kohle, Porzellan, „Pythagoras"-Masse[5]), Kalk, Magnesia, Zirkonerde. Quarzglas wird bei langer Benutzung in hoher Temperatur brüchig, oberhalb 330° läßt es Wasserstoff, oberhalb 430° Stickstoff durch[6]).

[1]) v. WARTENBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3287. 1907; A. FISCHER, Z. anorg. Ch. **81**, 178. 1912; TIEDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2229. 1913; GERDIEN u. RIEGGER, Wiss. Veröff. SIEMENS-Konzern **3**, 226. 1923.

[2]) Bekannt sind die amerikanischen Ajax-Northrup-Öfen. In Deutschland werden große und kleine Formen von der C. LORENZ A.-G. in Berlin-Tempelhof gebaut. Der Preis beläuft sich auf einige tausend Mark. Über die Theorie des Hochfrequenzinduktionsofens vgl. F. WEVER u. W. FISCHER, Abh. 69 des K. W. Instituts f. Eisenforschung in Düsseldorf, 1926; auch E. W. FELL, Arch. f. Eisenhüttenw. **1**, 659. 1928; C. R. BURCH u. N. R. DAVIS, Phil. Mag. (7) **1**, 768. 1926. — Einen kleinen Ofen für Arbeiten im Vakuum beschreiben CAIN u. PETERSON, Trans. Am. electrochem. Soc. 48. 1925. — Ausführliche Angaben über alle Ofenarten bei v. WARTENBERG, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. IX_1.

[3]) Ein sehr gutes Material ist „Duran"-Glas (vgl. Kap. 6).

[4]) Bezugsquellen s. S. 154.

[5]) HALDENWANGER.

[6]) MAYER, Physic. Rev. **6**, 283. 1915; vgl. A. M. ELSEY, J. Am. chem. Soc. **48**, 1060. 1926. — Über die Wirkung von Leuchtgas auf Platin vgl. MYLIUS u. HÜTTNER, Z. anorg. Ch. **95**, 257. 1916.

Porzellan und Steatit (Mg-Silicat) vertragen höchstens 1500°, „Marquardt"-Masse etwas höhere Temperatur, Glasuren werden bereits weit darunter weich, und die Gasundurchlässigkeit geht verloren. Doch liefern die BERLINER und die MEISSENER PORZELLANMANUFAKTUR sowie HALDENWANGER (Spandau) unglasierte Rohre, die bis 1500° (Pythagorasmasse) resp. 1700° gasdicht halten. Magnesia, reine Tonerde[2]) und Zirkon[3]) sind gasdicht noch nicht zu erhalten, vertragen aber sehr hohe Temperaturen, besonders Zirkon. Man kann die Gefäße aus diesen Oxyden auch bei einiger Übung selbst herstellen, indem man plastische Massen mit Hilfe von verbrennbaren Bindemitteln (Stärke) herstellt, nach dem Formen langsam und gleichmäßig trocknet und dann durch allmählich gesteigertes Erhitzen brennt. Die Materialien müssen frei von anderen anorganischen Stoffen sein, da diese die Erweichungstemperaturen stark herabsetzen. Trotzdem die Oxyde sehr hohe Schmelzpunkte haben, versagen die Gefäße etwas oberhalb 2000°, zumal dann, besonders bei Magnesia, bereits die Verdampfung merklich wird. Magnesia verträgt Kohlendioxyd nicht, Tonerde und Zirkon sind resistenter. Alle Oxyde und Silikate sind auch empfindlich gegen reduzierende Gase[4]).

Graphit, besonders der hochreine Achesongraphit, verträgt sehr hohe Temperaturen, muß aber dann gegen Abbrand geschützt werden und ist nicht gasdicht. Ein Nachteil ist bei ihm, daß seine Festigkeit, da er nicht gebrannt werden kann, gering ist und man deswegen die Wandstärke groß machen muß.

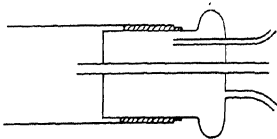



Fig. 79. HEMPELscher Stopfen

Abschluß. Sollen Rohrofen gasdicht abgeschlossen werden, so führt man die Enden hinreichend weit aus dem Ofen heraus, so daß die Verschlüsse nicht mit erhitzt werden. Wenn Gase durchgeleitet oder Röhren eingeführt werden sollen, eignen sich HEMPELsche Stopfen[5]) nach Fig. 79, hohle, mittels Kautschuk abdichtbare Metallköpfe, welche durch Wasser von innen gekühlt werden können. Man kann auch von außen gekühlte, aufgeschliffene Endkappen verwenden, die sich auch auf Metallrohre dicht aufbringen lassen, falls man diese passend konisch einschleift[5]).

[1]) LAUTAWERKE.

[2]) DEUTSCHE GASGLÜHLICHTGESELLSCHAFT, Berlin.; HALDENWANGER; AUERGESELLSCHAFT.

[3]) Weitere Angaben bei v. WARTENBERG, LINDE u. JUNG, Z. anorg. Ch. **176**, 348. 1928; O. RUFF, ebenda **82**, 373; **88**, 865. 1913; **97**, 73. 1916; **133**, 193; **134**, 220. 1924; **173**, 373. 1928; Z. Elektrochem. **32**, 515. 1926.

[4]) Vgl. SIEVERTS, Z. physikal. Ch. **60**, 188. 1907.

[5]) Vgl. LE BLANC u. ESCHMANN, Z. Elektrochem. **17**, 20. 1911.

SECHSTES KAPITEL

Technische Hilfsarbeiten

Glasblasen. Allgemeines. Für den Physikochemiker, dessen Apparate häufig erst während der Arbeit ihre geeignete Form annehmen, ist der Besitz einiger Fertigkeit im Glasblasen unentbehrlich. Die wichtigsten Handgriffe dabei seien daher kurz mitgeteilt[1]).

Als Brenner dient wohl überall die Leuchtgasgebläselampe, die man in geeigneten Formen im Handel findet[2]). Sie soll eine Verschiebung des inneren Luft- und des äußeren Gasrohres gegeneinander in ihrer gemeinsamen Längsachse gestatten; fallen die Mündungen beider Röhren nahe zusammen, so erhält man eine spitze Flamme, wird die äußere Röhre verlängert (oder die innere zurückgezogen), so entsteht eine breitere Brauseflamme. Man benutzt je nach der Größe des zu erhitzenden Stückes die eine oder die andere. Für die Bearbeitung schwer schmelzbaren Glases läßt sich die Wirkung sehr durch eine große Holzkohle oder einen Ziegelstein, am besten aus Chamotte, steigern, die man der Flamme entgegenstellt. Sehr wirksam ist natürlich die Speisung der Flamme mit Sauerstoff statt Luft.

Den Luftstrom erzeugt man entweder durch einen Blasebalg mit Fußbetrieb oder durch ein Wassertrommelgebläse, billiger durch ein mit Elektromotor betriebenes Rotationsgebläse. Ersterer pflegt unter dem Blasetisch ständig angebracht zu sein.

Wo kein Gas vorhanden ist, kann man sich einer Weingeistlampe mit breitem Docht bedienen. Als Brennmaterial kann auch sehr gut Gasolin (leichtflüssiges Petroleum) in einer „Lötlampe" verwendet werden.

Das Glas wird fast ausschließlich in Form von Röhren verwendet, von denen man sich einen geeigneten Vorrat beschafft. Sie müssen beim Aufbewahren flach aufliegen, da sie beim Hohlliegen auf die Dauer krumm werden. In Deutschland kommt fast ausschließlich Kali-Natronglas zur Verwendung; auf dieses beziehen sich die weiteren Ausführungen. Man beachte, daß Glassorten von verschiedener Zusammensetzung sich nur

---

[1]) Ausführliches bieten die Anleitungen zum Glasblasen von EBERT-HAUSER, VON DJAKONOFF (deutsch von LERMONTOFF) und von WOYTACZEK (Hamburg 1924) und WEHNELT, Handfertigkeitspraktikum.

[2]) Für Arbeit an komplizierten Apparaten benutzt man ein mit einer Hand zu bedienendes bewegliches „Pistolengebläse". Brauchbare Formen sind im Handel; man wähle möglichst eine solche, bei welcher die Flamme senkrecht zur Rohrachse austritt. Kleine schlanke blaue Flammen geben die gabelförmigen Brenner der Acetylenlampen, wenn sie mit Leuchtgas ohne besondere Luftzuleitung gespeist werden.

schwierig verbinden lassen. Man beziehe daher seinen Vorrat an Glasröhren stets von derselben Firma.

Je nach dem Verwendungszweck sind die Glassorten sehr verschieden zusammengesetzt. Abgesehen von Eisen und Arsen, die im amerikanischen Pyrexglase der CORNING GLASS WORKS in kleinen Mengen enthalten sind, und Antimon (im böhmischen „Resistaglase"), ferner Blei, das für optische Zwecke dienenden Gläsern (Flint) zugesetzt wird, sind die Hauptbestandteile Natron, Kali, Magnesia, Kalk, Tonerde, Kieselsäure und Borsesquioxyd. Dieses wird namentlich für Gläser von hohem Erweichungspunkt verwendet.

Einige besonders wichtige deutsche Fabrikate[1]) seien hier kurz beschrieben.

Gewöhnliches Natronglas. Farblos, auch braun oder anders gefärbt. Erweicht leicht, läßt sich schon in der leuchtenden Flamme biegen und dient für alle Zwecke, die keine besondere chemische oder mechanische Resistenz verlangen. Der lineare Ausdehnungskoeffizient beträgt ungefähr $\alpha = 9 \cdot 10^{-6}$.

Geräteglas 20 (SCHOTT). Etwas grünlich gefärbt. Verträgt höhere Temperaturen und wird für chemische Kochgeräte verwendet, die von Wasser nur schwach angegriffen werden dürfen. Diese Angreifbarkeit wird noch stark herabgesetzt, wenn man die Geräte vor dem ersten Gebrauch gut ausdämpft (vgl. Kap. 16, S. 611). Läßt sich im Gebläse gut bearbeiten. Kennzeichen: Stempel auf den Geräten, auf Röhren ein roter Streifen, $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$.

Geräteglas S. J. Neutral (BOCK). Dem vorigen bezüglich chemischer Resistenz, Temperaturbeständigkeit und Verwendung ähnlich. Kennzeichen: auf klarem Glase drei rotbraune, auf braunem drei weiße Linien.

Geräteglas Prima (FISCHER). Dem vorigen ähnlich. Wird wie jenes außer für Geräte auch für Leitfähigkeitsgefäße benutzt, in die Platin nicht eingeschmolzen werden muß. Kennzeichen: Ein roter und ein weißer Streif.

Fiolaxglas (SCHOTT). Chemische Angreifbarkeit besonders gering. Dient für Aufbewahrungsgefäße, Ampullen usw. Kennzeichen: ein schwarzgrauer Streifen auf klarem Glase, ein blauer auf braunem.

Durobaxglas (SCHOTT). Für Bombenröhren. Kennzeichen: ein orangeroter Längsstreifen.

Felsenglas (SCHOTT). Ebenfalls für Bombenröhren, auch für Verbrennungsröhren. Kennzeichen: ein blauer Streifen.

[1]) Die deutschen Hütten für Gerätegläser liegen fast ausschließlich in Thüringen: SCHOTT & GEN. in Jena, FISCHER in Ilmenau, GUNDELACH in Gehlberg, GREINER & FRIEDRICHS in Stützerbach, BOCK in Ilmenau. Es wird auch böhmisches Glas verwendet und zwar sowohl gewöhnliches Natronglas wie härtere Sorten („Resista", „Silex", „Vulcanit").

Supremaxglas (SCHOTT). Sehr schwer schmelzbar. Für Verbrennungsröhren und hochgradige Thermometer (eichfähig bis 625°). Muß im Sauerstoffgebläse bearbeitet werden, erlaubt Einschmelzen von Wolframdraht. Kennzeichen: unscharfer braunroter Streifen. $\alpha = 4 \cdot 10^{-6}$.

Borosilicatglas 59^{III} (SCHOTT). Dem vorigen verwandt, ebenfalls schwer zu bearbeiten, dient für Hochgradthermometer. $\alpha = 6 \cdot 10^{-6}$.

Normalglas 16^{III} (SCHOTT). Dient für Thermometer, wegen seiner chemischen Resistenz und Verbindbarkeit mit Platin auch für Leitfähigkeitsgefäße. Im gewöhnlichen Gebläse bearbeitbar. Kennzeichen: ein roter Streifen. $\alpha = 8 \cdot 10^{-6}$.

Duranglas (SCHOTT). Ein sehr festes temperaturbeständiges Geräteglas. Läßt sich im Gebläse bearbeiten und verträgt dauerndes Durchleiten von heißem Wasserdampf. Es wird deshalb auch für Glashähne verwendet, welche in Dampfleitungen eingebaut werden können. (Verwandt ist ihm das bereits erwähnte Pyrexglas.) Kennzeichen: Stempel.

Brephos-Glas (BOCK). Ein ultraviolett-durchlässiges Glas, in das man Platin wie in das Jenaer Glas 16^{III} und in „Schmelzglas" direkt einschmelzen kann.

Die Glasröhren sind fast immer etwas konisch. Für besondere Zwecke, die Kreiszylinderform von genau konstantem Kaliber erfordern — Büretten, Gasmeßröhren, Pumpenstiefel, Glasspritzen — durch besondere Verfahren hergestellte Röhren sind im Handel zu haben. Sie werden auch mit elliptischem, vier- oder sechseckigem Querschnitt und auch mit anderen Profilen geliefert.[1])

Alles Glas muß langsam angewärmt werden, um so langsamer und vorsichtiger, je weiter und namentlich je dickwandiger das Stück ist. Man benutzt zuerst die nicht angeblasene, rußende Flamme und entfernt von Zeit zu Zeit das Glas auf einige Augenblicke aus derselben, um dem Temperaturausgleich Zeit zu gewähren. Beim Erwärmen am Ende springen Röhren weit leichter, als wenn sie entfernt vom Ende erhitzt werden. Beim Anwärmen, sowie später beim Erweichen ist das Arbeitsstück regelmäßig und ununterbrochen in der Flamme zu bewegen, damit keine zu erheblichen Temperaturgefälle und damit verbundene Spannungen eintreten können. Röhren werden z. B. andauernd gedreht. Die Gefahr des Springens ist vorüber, sobald die gelbe Flammenfärbung eintritt. Ungleiche Temperatur hat Ungleichmäßigkeit beim Aufblasen zur Folge.

Ist das Stück fertig, so muß man, nachdem es aus der Flamme entfernt ist, nochmals hineinblasen, damit es im Augenblick des Festwerdens

[1]) Hersteller LUDWIG MOHREN in Aachen.

einen Überdruck von innen hat. Ein so behandeltes Stück springt später viel weniger leicht, als eines, das seine letzte Form durch die freiwillige Gestaltänderung infolge der Oberflächenspannung und Schwere in der Flamme erhalten hat. Um bequem blasen zu können, bringt man bei Bearbeitung sehr dünner Röhren, die rasch erkalten, an dem Stück einen längeren leichten Gummischlauch an, den man in den Mund nimmt. Um Wasserdampf resp. Speichel abzuhalten, schaltet man in den Gummischlauch ein Glasröhrchen mit Chlorcalcium und Verbandwatte ein.

Ist das fertige Stück aus Einzelteilen zusammengeblasen, so müssen die Verbindungsstellen gut gekühlt werden. Dazu dient die rußende Gebläseflamme, durch die man das Stück hin und her zieht, oder, wenn Reduktionswirkungen zu befürchten sind, der heiße Luftstrom, welcher von einem Bunsenbrenner kommt. Die Kühlung muß um so langsamer vorgenommen werden, je verschiedener die Glasstärken der zusammengefügten Stücke sind.

Alle zu bearbeitenden Glasstücke müssen vollkommen trocken und staubfrei sein. Für den Anfänger wichtig ist die Regel, daß er sich stets vorher genau überlegt, in welcher Reihenfolge er etwas vornehmen will, und daß er alle eventuell erforderlichen Werkzeuge zur Hand hat, denn das Anfertigen eines Stückes muß in einem Zuge gehen. Eine zweite nicht minder wichtige Regel lautet: laß dich nicht verblüffen.

Als nützliche Übung ist dem Anfänger das Blasen einer Kugel in der Mitte eines Rohres zu empfehlen. Das vollständige Beherrschen der hierzu erforderlichen Operationen: Abschneiden einer passenden Röhre, Ausziehen der Röhre an zwei Stellen, Schließen der einen Verengung und Blasen der Kugel, bildet die Grundlage der gesamten Glasblasekunst.

Röhren schneiden[1]). Röhren bis 8 mm weit werden zerschnitten, indem man sie mit dem Glasmesser an der beabsichtigten Stelle ritzt und sie dann so in beide Hände nimmt, daß die zusammentreffenden Daumen am Spalt liegen. Ein kurzes kräftiges Durchbiegen unter gleichzeitigem Auseinanderziehen bringt dann eine ebene Trennung hervor. (Sehr dünnwandige Röhren können auf diese Art nicht zerschnitten werden.) Als Glasmesser dient am besten eine dreikantige Feile (man kann eine stumpf gewordene benutzen), deren Zähne man völlig abschleift, so daß die Kanten scharfe, geradlinige Schneiden bilden, und die man darauf möglichst weit härtet. Die im Handel erhältlichen stählernen, dreikantigen „Metallschaber" eignen sich vorzüglich zu Glasmessern. Solche Glasmesser halten, namentlich wenn man harten Stahl verwendet hat, ihre Schärfe sehr viel besser,

[1]) Über die Theorie des Glasschneidens vgl. F. RINNE, Verh. Sächs. Akad. 77. 1925.

als die gewöhnlichen käuflichen, und lassen sich durch Nachschleifen leicht wieder brauchbar machen. Das Glasmesser soll nicht, wie Anfänger es regelmäßig tun, mit sägender Bewegung, sondern durch Aufdrücken und Abrollen auf der Röhre unter ganz geringem Ziehen benutzt werden, denn seine Aufgabe ist nicht, das Glas zu kratzen, sondern es zu spalten. Man hält Röhre und Messer am besten ähnlich, wie man eine Frucht beim Schälen hält.

Enge Röhren kann man mittels einer Schlinge aus elektrisch erhitztem Platindraht abschmelzen[1]).

Zuweilen sind Röhren an Stücken so kurz abzuschneiden, daß man nicht bequem brechen kann. Dann kann man sich helfen, indem man an der Stelle mit dem Glasmesser einen Spalt macht, an einem Glasfaden einen Tropfen Glas schmilzt und den glühenden Tropfen mit ruhiger und sicherer Bewegung auf ein Ende des Spaltes setzt, worauf alsbald das Abspringen erfolgt.

Weitere und stärkere Röhren werden, nachdem der Spalt ringsherum gemacht ist, mit zwei Wällen von feuchtem Filtrierpapier versehen, zwischen denen etwa 2 mm Raum ist (Fig. 80). Man dreht die so vorgerichtete Röhre um ihre Achse, indem man die Spitzflamme auf die Fuge richtet; nach einigen Augenblicken setzt sich der Spalt plötzlich durch den ganzen Querschnitt fort und die Röhre springt völlig eben auseinander (BECKMANN)[2]). Ein ebenfalls sicheres Verfahren zum Absprengen von weiteren und dickeren Röhren besteht darin, daß an der gewünschten Stelle ein möglichst tiefer Spalt gemacht wird. Zum plötzlichen lokalen Erhitzen dienen ʔ - oder ᐳ-förmige Eisenstäbe von etwa 3 mm Stärke, deren Stiel man in die Hand nimmt und deren gekrümmten Teil man durch ein Gebläse möglichst stark erhitzt. Man entfernt das Gebläse, legt unmittelbar darauf das Rohr mit dem Spalt auf das heiße Eisen und dreht langsam, worauf nach einiger Zeit das Abspringen erfolgt. Man kann auf diese Weise sogar Apothekerflaschen sauber absprengen.

Fig. 80.
Absprengen zwischen Ringen

Dünnwandige Röhren lassen sich mittels eines stecknadelkopfgroßen Flämmchens, das z. B. an der Mündung eines an die Gasleitung an-

[1]) JOHNSON, Z. physikal. Ch. 61, 458. 1908; JOUARD, J. Am. chem. Soc. 31, 654 1909. — Über Durchätzen einer Schneidstelle mittels Flußsäure vgl. MILBAUER, Ch. Ztg. 35, 669. 1911. Durchschneiden mit einem kleinen spitzen Kolben — auch für beliebige Plattenschnitte — bei PARKER, J. Am. chem. Soc. 40, 196. 1918.

[2]) Die Glasbläser benutzen für breite Stücke neuerdings Apparate, bei denen spitze Flammen rund um das Arbeitsstück bewegt werden.

geschlossenen Lötrohres brennt, trennen, indem man den mit dem Glasmesser gemachten Spalt in gewünschter Richtung fortführt. Das erste Weitergehen des Spaltes erfolgt meist etwas plötzlich; man muß das Flämmchen ein Stückchen in der gewünschten Richtung über dem Spalt hin und her führen und kann die Wirkung durch augenblickliches Betupfen der eben mit dem Flämmchen erhitzten Stelle mit dem nassen Finger beschleunigen. Ist die Röhre sehr weit, so ist es zweckmäßig, sich den Weg, den der Spalt nehmen soll, mit Tinte oder Kreide vorzuzeichnen, da man sonst leicht schief absprengt.

Fig. 81. Halten der Glasröhre

Ebenso dient das Flämmchen oder der Glastropfen, um einem Kolben mit ausgebrochenem Rande wieder eine gute Mündung zu geben. Man führt einen vorhandenen oder erzeugten Riß erst längs des Halses um mindestens 0,5 cm abwärts und lenkt ihn dann rechtwinklig ab um ihn um den Hals zu führen. Beim letzten Millimeter will der Spalt fast nie dem Flämmchen folgen; man muß dann die Stücke mit der Hand auseinanderziehen.

Die Schnittränder der Röhren müssen stets durch Erwärmen in der Flamme abgerundet werden, wenn sie zu irgendwelchen Apparaten gehören; sie zerschneiden sonst die Gummischläuche und die Finger. Hervorspringende Zacken bricht man in ganz kleinen Stückchen mit Hilfe eines Rundzange oder eines Schlüsselbartes allmählich ab. Auch ist zu beachten, daß abgeschnittene und nicht verschmolzene Ränder, die längere Zeit an der Luft gelegen haben oder mit den Fingern berührt wurden, sich nicht dauerhaft mit anderen Stücken verblasen lassen.

Erhitzen einer Röhre. Drehen. Beim Anwärmen sowie überhaupt beim Erhitzen ist das Rohr ununterbrochen und regelmäßig um seine Achse vor und zurückzudrehen (drehen um die Achse in einer Richtung erfordert ein abwechselndes Loslassen der beiden Seiten des Rohres, wodurch — ein, wenn die Mitte in der Flamme weich geworden ist — leicht eine Verdrehung treten kann, bei richtiger Arbeit ist es aber besser). Da das richtige Drehen eine sehr wesentliche Sache in der Glasbläserei ist, so seien hier einige Winke gegeben.

Man stützt (Fig. 81) die beiden Arme mit den Ellenbogen auf den Blasetisch oder mit den Unterarmen gegen den Rand des Blasetisches. Die Höhe

des Tisches resp. des Sessels ist dementsprechend zu wählen. Man faßt die beiden Seiten des Glasrohres in solcher Entfernung von der zu erweichenden Stelle, daß man jede Seite für sich ohne Anstrengung in der richtigen Lage auch nach vollständigem Weichwerden des Glases halten kann. Bei längeren Röhren erleichtert man sich die Sache wesentlich, wenn man sie in eine geeignete Führung legt.

Die Art, wie man das Glasrohr mit den Händen anfaßt, hängt davon ab, ob in das Rohr geblasen werden soll oder nicht, und im ersten Falle, ob man mit oder ohne Zuhilfenahme eines Gummischlauches bläst. Wird ohne Gummischlauch gearbeitet, wie das alle Glasbläser von Fach tun, so faßt man mit der linken Hand das Glasrohr von oben und dreht zwischen Zeige- und Mittelfinger einerseits, Daumen andererseits. Der gekrümmte kleine Finger und der Ballen dienen als Führung. Die rechte Seite des Rohres wird von unten gefaßt und mit Hilfe des Daumens auf den Endgliedern der übrigen Finger gerollt. Arbeitet man mit Gummischlauch, so ist es bequemer, das Rohr mit beiden Händen spiegelsymmetrisch (am besten von oben) anzufassen.

Man drehe langsam und gleichförmig (etwa eine Umdrehung in zwei Sekunden) und mache bei jedem Umkehrpunkt einen Moment Halt. Der Umdrehungswinkel muß mindestens 360° betragen. Von Zeit zu Zeit nimmt man das Rohr aus der Flamme, dreht aber weiter, damit etwaige Temperaturunterschiede Zeit haben sich auszugleichen. Die Gleichmäßigkeit der Temperatur kann auch an der Konstanz der Flammenfärbung sowie der Helligkeit des Glühens während einer Umdrehung beurteilt und entsprechend reguliert werden.

Röhren ausziehen. Die Röhre wird an der gewünschten Stelle unter stetem Drehen erhitzt, bis sie weich geworden ist, aus der Flamme entfernt und ausgezogen. Je nach dem Grad der vorgängigen Erweichung und der Schnelligkeit des Ausziehens werden die Wände mehr oder weniger dünn. Meist wird von Anfängern darin gefehlt, daß sie das Glas nicht lange genug erhitzen und nicht hinlänglich sich verdicken lassen, so daß die ausgezogenen Teile zu dünnwandig werden. Man erhitzt, wenn eine Spitze gemacht werden soll, wie bei Pipetten u. dgl., bis eine erhebliche Verdickung der Glaswand eingetreten ist, und zieht nur langsam ein kurzes Stück auseinander, worauf man erkalten läßt und abschneidet. Soll dagegen das Rohr verschlossen werden, so zieht man schnell aus, damit sich nicht zu viel Glas anhäuft, das man später entfernen müßte.

Röhren schließen. Schmale Röhren läßt man einfach durch Erhitzen des Endes unter stetem Drehen zusammenfallen. Etwas weitere Röhren werden, wenn sie geschlossen werden sollen, an der fraglichen Stelle

nicht abgeschnitten, sondern ausgezogen. Man bringt (Fig. 82) das ausgezogene Ende nochmals bei *a* in die Flamme (drehen!), zieht wiederum ab und erwärmt nun das ganze Ende in der Brauseflamme, indem man die Röhre zeitweilig aus der Flamme nimmt und sie etwas aufbläst, bis der Verschluß schön halbkugelförmig und von gleicher Dicke wie die Röhrenwand ist.

Viel schwieriger ist ein ebener Boden zu machen. Man verfährt wie oben, erhitzt aber weiter den dünn gehaltenen Boden bis *b*, wobei er sich eben zieht. Hierbei ist besonders regelmäßig zu drehen, da sonst der Boden schief wird. Zum Schluß setzt man das Rohr mit dem Boden auf eine ebene Holzkohle und bläst unter schwachem Aufdrücken hinein. Man muß dann sorgfältig durch Behandlung mit der nicht angeblasenen Flamme kühlen, trotzdem erhält ein solcher Verschluß beim Erkalten leicht Sprünge, so daß man ihn nur anwendet, wenn er aus bestimmten Gründen nötig ist.

Zum vorhergehenden Schließen von Röhren, die aufgeblasen werden sollen, hält man sich Schlauchenden mit Glasstabverschluß oder Korkstopfen vorrätig, wobei die mit dem Korkbohrer erhaltenen dünnen Zylinder (im Notfall auch Klebwachskügelchen) gute Dienste leisten.

Kugeln blasen. Am Ende einer Röhre erhält man eine Kugel, wenn man sie verschließt, in geeigneter Länge erwärmt und vorsichtig aufbläst. Das Aufblasen hat außerhalb der Flamme unter fortgesetztem Drehen zu erfolgen; für größere Kugeln bläst man zuerst eine dickwandige kleinere, erwärmt diese von neuem möglichst gleichförmig und stellt dann die gewünschte Größe her.

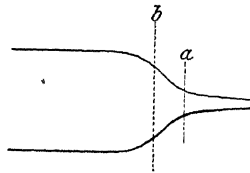
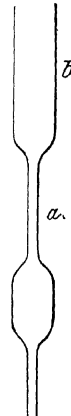



Fig. 82. Abschließen der Röhre

Fig. 83. Kugelblasen

Um die Schwanzkügelchen für Dampfdichtebestimmungen zu blasen, benutzt man ein schmales Rohr, das man zunächst an zwei Stellen auszieht, zwischen denen man die erforderliche Glasmasse stehen läßt (Fig. 83). Diese wird dann weich gemacht und aufgeblasen, worauf bei *a* abgeschmolzen und etwas aufgeblasen wird um dort die Wandstärke zu verringern. Die Röhre ist dann zur Herstellung weiterer Kügelchen wieder bei *b* auszuziehen, und so fort.

Ist eine Kugel inmitten einer Röhre zu blasen, so verschließt man diese an einem Ende, erwärmt die fragliche Stelle und schiebt durch Zusammen-

drücken in der Rohrachse soviel Glas unter zeitweiligem schwachen Aufblasen zusammen, als für die Kugel erforderlich ist, die man außerhalb der Flamme unter stetem Drehen aufbläst. Auch hier führt man das Aufblasen zweckmäßig stufenweise aus.

Man bläst ebenso wie beim Lötrohr mit den Wangen und nicht mit der Lunge, und zwar im allgemeinen in kurzen Stößen.

Röhren zusammensetzen. Es ist zu beachten, daß nur rundgeschmolzene oder frisch hergestellte Schnittflächen sich gut zusammensetzen lassen, ferner nur Röhren aus gleichem Glase.

Man beginnt seine Übungen mit dem Zusammensetzen gleich weiter Röhren, indem man die eine am Ende verschließt, darauf die beiden zusammenzusetzenden Enden recht weich macht, sie außerhalb der Flamme mit einem sicheren Druck vereinigt und unter schwachem Aufblasen auseinanderzieht. Ist man geübt, so sind auf diese Weise die Röhren in einer Operation verbunden. Der Anfänger wird es meist nötig finden, die Verbindungsstelle nochmals ins Feuer zu bringen und sie nach dem Erweichen wieder unter Aufblasen etwas auseinanderzuziehen. Ist die Stelle zu dünnwandig geworden, so läßt man sie unter schwachem Zusammenschieben und Aufblasen sich verdicken. Stetes Drehen ist unbedingt notwendig.

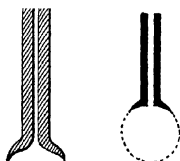



Fig. 84a. Fig. 84b. Erweitertes Kapillarrohr

Weite Röhren lassen sich nur schwierig in einer Operation zusammensetzen. Man geht stufenweise vor, indem man die vorgewärmten Schnittränder zunächst nur an einer Stelle stärker erhitzt und vereinigt und dann schrittweise durch stärkeres Erhitzen und Zusammendrücken allmählich den ganzen Umfang vereinigt. Für den Fall, daß Löcher stehen bleiben, halte man Glasfäden bereit, die rasch in der Flamme zu einem Tropfen geschmolzen werden können; mit dem geschmolzenen Tropfen werden die Löcher verklebt. Zum Schluß wird die ganze Verbindungsstelle stark erhitzt und unter schwachem Blasen etwas ausgezogen.

Sind Röhren von verschiedener Weite zu verbinden, so läßt man die weitere zusammenfallen, bis die Öffnung der der engeren entspricht, und setzt wie oben die erweichten Teile unter Aufblasen und Auseinanderziehen zusammen. Dies Verfahren wird angewendet, wenn das weite Rohr dünnwandig und das enge stärker im Fleisch ist, wie z. B. bei Pipetten. Man kann, wenn das enge Rohr sehr schmal ist, dieses zuerst erweitern, indem man eine kleine starkwandige Kugel daranbläst und deren äußeren Teil

durch Erhitzen und starkes Aufblasen entfernt, so daß man eine Form wie Fig. 84a erhält.

Ist das weitere Rohr sehr viel weiter oder starkwandig, so zieht man es zu der Weite des engeren Rohres aus, indem man durch Zusammenfallenlassen dafür sorgt, daß die Wände des ausgezogenen Teiles hinreichend stark im Fleische bleiben. Der ausgezogene Teil wird dann an passender Stelle durchgeschnitten und wie oben mit der anderen Röhre verbunden.

Kapillaren, die mit anderen Röhren verbunden werden sollen, können ebenfalls am Ende zu einer Kugel aufgeblasen werden, die man zerbricht, so daß ein einigermaßen regelmäßiger Rand stehen bleibt, wie Fig. 84b im Durchschnitt zeigt. Auch kann man Kapillaren dadurch erweitern, daß man sie an den Enden zuschmilzt, auf der ganzen Länge schwach erwärmt, so daß ein Überdruck entsteht, und dann an einer Stelle stärker erhitzt, wo dann eine Erweiterung des Lumens eintritt. Die Röhre wird an der erweiterten Stelle zerschnitten.

Kapillaren können auch ohne vorherige Erweiterung des Lumens zusammengesetzt werden, wenn man die Operationen in einer sehr kleinen Flamme — etwa einer Sparflamme — vornimmt.

Man beachte, daß im Moment des Zusammensetzens von Röhren die Rohrachse nicht parallel sein darf der Verbindungslinie der Augen, da man sonst leicht die Röhren exzentrisch aufeinander bringt.

Zuweilen sind ausgedehnte Apparate miteinander zu verbinden, die man nicht frei gegeneinander bewegen kann. Man läßt dann die zu verbindenden Röhren unter schwachem Druck stumpf gegeneinander stoßen (die Enden müssen frisch abgeschnitten sein!) und führt die Spitzflamme[1]) langsam um die Fuge in dem Maße herum, als sie sich vereinigt. Zum Schluß erwärmt man noch einmal den Umfang und bläst den etwas zusammengefallenen Teil schwach auf, wobei man ganz wenig auseinanderzieht.

Zur Verbindung feststehender Apparateteile ist die Verwendung von Spiralen aus Glasrohr (TRAUTZ) sehr bequem.

T-Röhren. Verbindungen in T-Form stellt man her, indem man zunächst die zu verbindenden Röhren einseitig verschließt und die Stelle der einen, welche den Ansatz erhalten soll, unter der Spitzflamme erwärmt. Hierbei wird in die Röhre geblasen (ein angesetzter Gummischlauch ist dafür sehr bequem), so daß in dem Augenblicke, wo die Stelle weich ist, auch ein Loch entsteht. Je nachdem die anzusetzende Röhre weiter oder enger ist, bläst man schwächer oder stärker, und nimmt eine größere oder

Vorteilhaft ist dafür ein Handgebläse ohne Fuß mit seitlicher Flammen- (vgl. S. 160).

kleinere Flamme, womit sich die Größe des Loches leicht regeln läßt. Sie soll etwas geringer sein als die Weite des anderen Rohres.

Nun werden gleichzeitig die zusammenzusetzenden Teile weich gemacht, durch einen kurzen Druck verbunden und unter Aufblasen etwas auseinandergezogen. Hat man den Handgriff gelernt, so ist die Verbindung alsbald fertig; dazu ist erforderlich, daß das Glas recht heiß war, und man schnell und sicher verfährt. Der Anfänger wird meist Wülste und Falten gemacht haben. Man bessert sie aus, indem man die Spitzflamme auf die fehlerhaften Stellen richtet, sie weich macht, ausbläst, und wieder zu der gewünschten Form zusammenfallen läßt. Man setzt dies fort, bis nirgend mehr eine Falte oder ein Wulst vorhanden ist, wobei man namentlich die beiden einspringenden Ecken erweicht und erweitert. [In der Fig. 85 zeigt *a* die richtige, *b* die fehlerhafte Form, welche unfehlbar über kurz oder lang einen Sprung erhält.] Alles dies muß in einem Zuge ausgeführt werden, ohne das Stück erkalten zu lassen, da es sonst beim neuen Erwärmen springt. Zum Schluß wird die ganze Fuge sowie die der Öffnung gegenüberliegende Stelle des Querrohres schwach erweicht und leicht aufgeblasen. (Gut kühlen!)

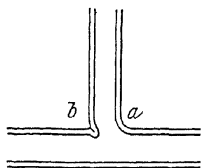



Fig. 85. Seitenanschluß

Röhren biegen. Röhren bis zu 5 mm werden am besten der Länge nach in die Flamme eines Schlitzbrenners gebracht und unter Drehen erwärmt, bis sie sich unter ihrem eigenen Gewicht biegen. Sollen scharfe Ecken gemacht werden, so muß man die Röhren im Gebläse erwärmen und unter Hineinblasen biegen. Ebenso verfährt man mit weiteren Röhren. Weite, dünnwandige Röhren gut zu biegen ist eine schwierige Aufgabe, an die sich der Anfänger nicht leicht wagen wird; man bedarf dazu einer großen Flamme, muß ein längeres Stück vorsichtig und gleichförmig weich machen, und biegt unter schwachem Hineinblasen. Die dabei leicht auftretenden Knicke müssen dann verblasen werden.

Die Bunsenflamme taugt gar nicht zum Röhrenbiegen; da ihr äußerer Mantel viel heißer ist als das Innere, wird die Röhre an zwei etwas entfernten Stellen weicher als dazwischen und man erhält unregelmäßige Formen.

Ränder umlegen. Weite Röhren, die mit Stopfen verschlossen werden sollen, Probiergläser, Kolbenhälse u. dgl. erhalten zur Verstärkung einen ausgelegten Rand. Man erweicht das Röhrenende unter stetem Drehen und bringt dann den Rand mit einem stumpfkegelförmigen Stück Holzkohle hervor, das man drehend in das erweichte Ende setzt. Statt der Holzkohle kann man auch ein Werkzeug benutzen, das folgendermaßen

hergerichtet wird (Fig. 86). Ein quadratisches dünnes Messingblech von 4—5 cm Seite wird so gefaltet, daß seine beiden Diagonalen die vier pyramidalen Kanten der beistehenden Form bilden, während die Ränder unten in Kreuzform liegen. Das gefaltete Blech wird in den kreuzförmigen Sägeschnitt eines Holzgriffes gesteckt und das Werkzeug ist fertig. Doch erfordert seine Anwendung mehr Geschicklichkeit, als die der kegelförmigen Holzkohle.

Die Glasbläser pflegen einen spitz zulaufenden Metallstreifen in das heiße Rohr schräg einzustecken, dieses rasch zu drehen und den Streifen dabei immer mehr gegen die Rohraxe zu neigen. Man darf nicht stark aufdrücken.

Löcher in Glas. Löcher in geblasenem Glase werden am Gebläsetisch hergestellt, indem man eine Stelle stark erhitzt und aufbläst. Will man ganz kleine Löcher haben, so wird eine kleine Stelle erhitzt und in der Flamme aufgeblasen. Für größere Löcher wird das Aufblasen außerhalb der Flamme besorgt.

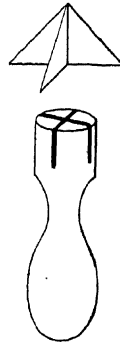
Fig. 86. Auftreiber

Dünnwandiges Glas, z. B. Glaskugeln, kann auch durchbohrt werden, indem man eine zugespitzte im Gebläse auf Weißglut gebrachte Bogenlampenkohle dagegendrückt.

Dickes Glas wird auf der Drehbank gebohrt entweder mittels einer Dreikantfeile, besser einem zugespitzten glasharten Rundstahl, der dauernd mit einer Lösung von Campher in Terpentin angefeuchtet wird, oder mit einem Kupfer- resp. Messingrohr, das dauernd mit einem Brei von Schmirgel und Wasser bedeckt wird[1]). Besondere Vorsicht erheischt die Vermeidung der Erwärmung des Glases, wodurch es leicht springen würde. Es ist zweckmäßig, auf der dem Bohrer gegenüberliegenden Seite ein Stückchen Kork aufzukleben. Ist das Loch gebohrt, so bohrt man von der Gegenseite und arbeitet zuletzt den entstandenen Doppelkegel mittels einer glasharten Reibahle durch.

Für Platten empfiehlt sich das Sandstrahlgebläse (vgl. Fig. 23 in K. Hesse, Die Glasveredelung).[2])

Wesentlich ist dabei, daß man die Platte mit einer dicken Lage von Kitt oder Plastilin hinterlegt, weil sonst die Ränder ausbrechen.

Platindrähte einschmelzen. In den meisten Fällen wird ein Platindraht am Ende einer Röhre durchzuführen sein. Man bläst in der Flamme

[1]) Zum Schleifen von Glas, z. B. Röhrenenden, dient zweckmäßig dieser Brei auf Unterlage von Blei oder Messing. Zum Polieren eignet sich Polierrot auf Pech.

[2]) Leipzig 1928, Akad. Verlags-Gesellsch.

ein Loch, durch das man eben noch den Draht schieben kann (Fig. 87), bringt den Draht in seine Lage und erhitzt die zu lötende Stelle und den Draht, bis sich das Glas um das Platin schließt. Ist dies gelungen, so bläst man zur Beendigung der Arbeit wie immer schwach auf. Um den Platindraht bequem handhaben zu können, wird er an ein Stückchen Glasrohr angeschmolzen, welches als Griff dient. Die überflüssigen Glasreste werden vom Platindraht durch Zerdrücken mit einer Flachzange entfernt.

Es ist wesentlich darauf zu achten, daß Glas und Platin sich überall unter nahezu rechten Winkeln begegnen; dann ist man gegen späteres Springen am sichersten. Stellen wie Fig. 88 bei *a* geben meist Anlaß zu Rissen.

Sicherer geht man bei Anwendung von „Schmelzglas". Es ist ein häufig bleihaltiges Glas[1]) von zäher Beschaffenheit, welches sich sowohl mit Platin wie mit gewöhnlichem Glase gut verbindet. Man verfährt wie

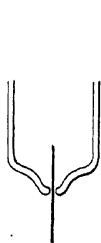
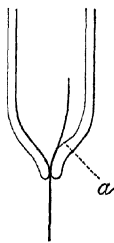
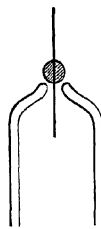
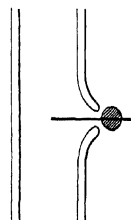



Fig. 87. Fig. 88. Fig. 89. Fig. 90.

Einschmelzen von Drähten

angegeben, läßt aber die Öffnung 1—2 mm weit, umgibt dann den Platindraht an der einzuschmelzenden Stelle mit einem Tropfen Schmelzglas, schiebt ihn durch die Öffnung, bis diese vom Tropfen gedeckt wird (Fig. 89), und erhitzt, bis die Verbindung hergestellt ist. Schließlich wird etwas aufgeblasen und gut gekühlt.

Etwas schwieriger ist ein Platindraht durch eine Röhrenwand zu führen. Man macht die fragliche Stelle recht heiß und bläst in der Flamme ein Loch, das man wie oben beschrieben weiter behandelt. Fig. 90 zeigt das Verfahren

[1]) Vom Glasbläser zu beziehen. Bleihaltiges Glas darf nicht in die reduzierende Flamme gebracht werden. Das Kühlen muß über einer Flamme vorgenommen werden. Platin, das etwas verunreinigt ist, wird von schwefelhaltigem Gase angegriffen. Jenaer Glas 16^{III} erlaubt Platin direkt einzuschmelzen: man verwendet es deshalb z. B. für Leitfähigkeitsgefäße (vgl. Kap. 16).

mit Schmelzglas. Zum Schluß ist schwaches Aufblasen und Kühlen nicht zu vergessen.

Um das herausragende Ende des Platins, welches beim Gebrauch leicht abbricht, zu schützen, lötet man an dasselbe ein Stückchen dicken Kupferdrahtes an und umgibt das Ganze mit Kitt.

Den gleichen Vorteil — Schutz vor Abbrechen — sowie eine bequeme Ausführung bietet eine von Heerwagen vorgeschlagene Methode des Einschmelzens von Platindrähten (Fig. 91, 92). Ein dünner ausgeglühter Platindraht wird in eine Kapillare geschoben und diese, von einem Ende angefangen, allmählich erweicht, wobei sie zusammenfällt und sich eng an den Platindraht schließt[1]). Erforderlichenfalls wird das Rohr mit dem Platindraht gebogen, zum Schluß aber in jedem Fall gut gekühlt. Das eine Ende des eingeschmolzenen Drahtes wird in das Loch des Apparates eingeführt und verschmolzen, während das andere Ende mit einem Stück engen Biegerohres versehen wird, welches mit Quecksilber gefüllt zur Aufnahme des Zuführungsdrahtes dient

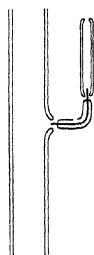
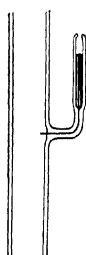



Fig. 91. Fig. 92.
Heerwagenscher Schutz

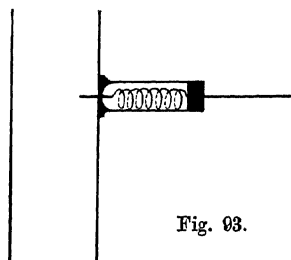



Fig. 93.
Spiraldrahtschutzrohr

Ist dieses Rohr eng, so kann man den Apparat auch horizontal legen, ohne daß Quecksilber ausfließt. Die obenstehende Figur zeigt die Verbindung in der Entstehung sowie im fertigen Zustande.

Im Leipziger Laboratorium hat sich die Vorrichtung Fig. 93 seit vielen Jahren als sehr brauchbar erwiesen. Man schmilzt — oder lötet — den Platindraht zunächst an einen weichen Kupferdraht, wickelt diesen zu einer passend engen Spirale und schmilzt dann erst das ganze in ein Stück Glasrohr, dann dieses an das Hauptrohr an. Nachträglich wird etwas weicher Kitt in das offene Rohrstück eingeführt. Der Platindraht ist völlig geschützt, bricht etwa das Kupfer am freien Ende, so zieht man ein Stück der Spirale heraus.

[1]) Statt dessen kann man den Draht mit Schmelzglas umwickeln.

H. J. S. Sand läßt das Drahtende nicht frei auslaufen, sondern kittet in das Rohr noch eine kleine Klemmschraube ein. Über den Schutz der Schmelzstelle durch eine aufgeschliffene Kappe vgl. Gehlhoff[1]).

Andere Glas-Metallverbindungen lassen sich herstellen, wenn man — wie unten S. 182 beschrieben — das Glasrohr äußerlich etwa 1 cm weit mit aufgebranntem oder aufgestäubtem Platin bedeckt und diese Schicht dann in die innen mit Zinn ausgekleidete, knapp passende Metallröhre (Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Nickel) einschiebt, worauf man durch vorsichtiges Erwärmen die Verbindung herstellt[2]). So kann man beliebig geformte Verschlußansätze anbringen. Statt dieses Metallkittes ist auch ein Schmelzkitt aus gleichen Teilen Zinkoxyd, Borax und Natronglaspulver empfohlen worden[3]). Über eine leicht lösbare Schliffverbindung siehe S. 261.

Arbeiten mit Quarz. Die Arbeitsweise ist dieselbe wie bei Glas, doch braucht man eine heißere Flamme (Knallgasgebläse mit etwas Sauerstoffüberschuß) und muß die Augen durch eine dunkelgelbe oder grauschwarze Brille schützen. Geblasen wird in der Flamme. Man kann rasch anwärmen und braucht nicht zu kühlen. Quarzröhren sowohl aus klargeschmolzenem wie aus trübem — gesintertem — Material können von jedem Glasbläser bezogen werden. Die trüben Röhren (Quarzgut) sind dickwandig, die klaren (Quarzglas) wesentlich dünner, meist aber von etwas ungleichem Kaliber. Mit Gläsern kann Quarz nicht verschmolzen werden, doch sind Röhren im Handel[4]), die aus vielen Übergangsteilen zusammengesetzt sind und einerseits in Quarz, andererseits in Glas auslaufen.

[1]) Verh. Dtsch. phys. Ges. 12, 964. 1910. — An Stelle des Platins können häufig die als „Glühlampeneinschmelzdraht" „Platinersatzdraht" oder „Platinit" bekannten Legierungen verwendet werden (Bezugsquelle: Deutsche Glühfadenfabrik, Berlin-Halensee, Kurfürstendamm 147). Sie bestehen aus etwa 46% Ni, 54% Fe und ein wenig Kohlenstoff. Nickel und Kupfer werden nicht mit Schmelzglas, sondern mit Emailglas eingesetzt und der Draht mindestens 1 cm weit in dieses gut eingebettet, doch ist die Verbindung nicht zuverlässig. Wegen der Oxydation muß man, wenn nötig, die unedlen Materialien nachträglich mit Vorsicht putzen. In Quarz kann Molybdän eingeschmolzen und mittels Blei gedichtet werden. Vgl. H. J. S. Sand, Ref. Ann. Physik Beibl. 38, 1870.

[2]) MacKelvy u. Taylor, J. Am. chem. Soc. 42, 1364. 1920; S. A. Dundon ebenda 45, 716. 1923; Meyers, ebenda 45, 2135. 1923; Ridyard, ebenda 46, 287. 1924; H. J. S. Sand, Chem. N. 102, 166. 1910. Nach Ridyard kann man auch Quarz und Hartglas so behandeln. Das innere Rohr wird nach der Platinierung in geschmolzenes Blei — nur momentan — eingetaucht und ist vorher anzuwärmen.

[3]) Kraus, Amerikan. Patent 1046084.

[4]) Lieferanten: Schott in Jena, die Corning Glass Works in America. Quarzglas liefern auch Heraeus, Hanau; Hanff & Buest, Berlin. Näheres bei B. / Katz, Quarzglas und Quarzgut (Braunschweig bei Vieweg).

Platin läßt sich in Quarz nicht dicht einschmelzen, wohl aber Wolfram und Molybdän (s. S. 174 Anm. 1).

Thermische Ausdehnung und Nachwirkung sind sehr klein.

Platin schweißen und löten. Elektroden in Voltametern und ähnlichen Apparaten bestehen aus Platinplatten mit angesetztem Draht. Um beide zu verbinden, legt man auf den Blasetisch ein als Amboß dienendes glattes Stück Eisen, steckt den Draht durch einige im Blech angebrachte Löcher, so daß er sich in richtiger Lage befindet, hält das Ganze einen halben Zentimeter hoch über den Amboß und erhitzt, einen leichten Hammer mit blanker Bahn in der Rechten, mit dem Gebläse bis zur Weißglut. Ist diese erreicht, so gibt man einen kurzen, geschickten Schlag, worauf Draht und Blech vereinigt sind. Man schlägt nur einmal, und nicht zu stark, da sonst der Draht zu sehr abgeflacht wird und leicht abbricht.

Zur Sicherheit kann man die Stelle mit Gold verlöten. Man bringt ein kleines Schnitzelchen reines Gold (kein kupferhaltiges Münzgold) an die Fuge, eine Spur Borax dazu, und erhitzt im Gebläse von der anderen Seite. Im Augenblick, wo man das Fließen des Lotes sieht, hört man mit dem Erhitzen auf.

Das Anlöten eines Platindrahtes an Blech kann auch mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens erfolgen, den man zwischen dem Blech und einem Graphitstabe erzeugt[1]).

Um Platin mit Wolfram zu verbinden, taucht man dieses — nach Reinigen mit Natriumnitrit[2]) — in geschmolzenes Gold, welches dann leicht wie eben angegeben an dem Platin befestigt werden kann. Um bei höherer Temperatur beständige Verbindung herzustellen, brennt man auf die blanke Wolframfläche Glanzplatin ein (vgl. S. 182) und verbindet dann durch Schweißen.

Löcher in Metall. Bisweilen braucht man in Metallwänden sehr feine Löcher, z. B. für Ausströmung von Gasen oder als Preßdüsen zur Herstellung von Weichmetalldrähten. Falls hierfür die Bohrer der Feinmechaniker (bis herab zu 0,3 mm Durchmesser) oder die sehr zarten Uhrmacherbohrer (bis 0,1 mm) nicht ausreichen, so schleift man an eine gewöhnliche Stecknadel auf feiner Schmirgelscheibe[3]) eine scharfe, möglichst schlanke Spitze, spannt sie in ein Uhrmacherstielklöbchen und bohrt mit ihr

[1]) Burgess u. Sale, Ref. Mech. Ztg. **1917**, 40. Dieses Verfahren ist auch für andere Zwecke sehr brauchbar, z. B. zur Herstellung von Thermoelementen (vgl. Kap.19,

[2]) Vgl. Hibben, J. Am. chem. Soc. **50**, 1118. 1928. (Vgl. auch unten S. 191).

[3]) Hierzu eignen sich gut die ganz kleinen Korundrädchen, welche von Zahnärzten verwendet werden. Man kittet sie mittels eines dünnen Rohrs auf die Axe eines kleinen Elektromotors.

unter leichtem Druck, am besten mit der Hand, unter einem Tropfen Öl, dem ein wenig feinstes Schmirgelpulver zugesetzt ist. Dickere Stücke, wie Preßdüsen, bohrt man erst bis auf einen Rest von einigen Zehntel Millimeter mit einem Bohrer vor. Legt man beim Bohren die Platte auf die Fingerspitze, so fühlt man bereits vor dem letzten Durchbruch das Nachgeben und mindert den Bohrdruck. Das entstandene Loch wird nötigenfalls mittels eines etwas dünneren Stahldrahtes oder einer runden Uhrmacherglättahle nachgearbeitet.

Man kann auch mit dem Bohren nach Erreichen einer gewissen Tiefe aufhören und die Platte auf der Unterseite abschleifen (mit der Hand auf einer Bleiplatte und nassem Schmirgelpulver, wie bei der Herstellung von Metallschliffen). Doch braucht man dann viel Zeit, weil erst nach gutem Waschen das Loch erkennbar wird.

Zylindrische Bohrkanäle erhält man mit einem kurzen (wenige Millimeter langen) Stahldrahte, der genau zentrisch in ein leichtes rasch rotierendes Stäbchen eingespannt ist, und etwas Diamantstaub in Öl (käuflich bei Uhrmacherlieferanten).

Ziehen und Pressen von Metalldrähten. Hinreichend zähe Metalle (Au, Pt, Ag, Cu, Fe, Ni, Al, Messing, Bronze) werden an einem Ende mittels der Feile in einer Holznut schlank zugespitzt, leicht gewachst, durch das Loch des Zieheisens gesteckt, soweit möglich, und mittels einer Ziehzange durchgezogen, am besten zweimal durch das gleiche Loch. Die Durchmesser der Zieheisenlöcher dürfen nicht zu rasch abnehmen. Nach mehrmaligem Durchziehen sind die meisten Metalle durch Anlassen über der Flamme vorsichtig wieder zu enthärten (jedoch nicht an der Spitze). Die Zieheisen reichen meist bis 0,1 mm abwärts, für kleinere Durchmesser verwendet man Ziehsteine[1]) (Diamant oder billiger künstliche Rubine oder Saphir), welche einzeln in Metall gefaßt sind.

Weiche Metalle (Pb, Sn, Bi, auch Zn und Cd) müssen gepreßt werden. Man benutzt[2]) eine Schraubenpresse mit langem dickwandigen Mantel und hinreichend langem Bohrkanal und -Stempel, verschließt den Kanal unten durch die Preßdüse mittels Überwurfmutter, nachdem das Metall als Stab eingeführt ist, und beginnt mit dem Pressen, nachdem mittels eines übergeschobenen elektrischen Ofens die Temperatur auf 20° unter den Schmelz-

Von den hier eben erwähnten Geräten sind grobe Zieheisen bei Werkzeug- zu haben, feine, ferner die Steine und die Ziehzangen, die allenfalls auch durch gewöhnliche Flachzangen ersetzt werden können, bei den Uhrmacher- und Goldarbeiterlieferanten. Gezogene Drähte aus den oben genannten und anderen Metallen (bis 0.015 mm herab) liefern HARTMANN & BRAUN in Frankfurt.

[2]) Vgl auch RENARD, Wied. Ann. 39, 639. 1899.

punkt gebracht worden ist. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement (vgl. Kap. 19) gemessen, dessen Lötstelle in den Bohrzylinder 1 cm tief seitlich eingeführt ist, und zwar dicht über der Preßdüse. Die Preßschraube drehe man recht gleichmäßig und nicht zu rasch. Man kann direkt von etwa 5 mm auf weniger als 0,1 mm pressen. Die dünnen Drähte werden natürlich sehr lang. Man führe den Anfang etwas unterhalb der Presse seitlich über ein leicht laufendes Röllchen und dann zu einer durch eine ganz schwache Zieheinrichtung betriebenen Aufwickelrolle.

Kurze Stücke weicher Drähte sollen nach Taylor[1]) dadurch herstellbar sein, daß man die Metalle in Glasröhrchen einsaugt, diese bis zum Weichwerden erwärmt, auszieht und zuletzt von dem Metalle mit Flußsäure abätzt.

Wollaston-Draht besteht aus einem dünnen Draht („Seele") aus Platin (auch Gold oder Aluminium), welcher mit einer Hülle aus Silber überzogen und mit dieser zusammen dünnen gezogen ist, so daß die Seele eine Stärke von 0,01—0,001 mm hat[2]). Ätzt man das Silber vorsichtig ab, so erhält man einen freien zarten Draht, welcher als Träger von leichten beweglichen Teilen, als Saite (vgl. Saitengalvanometer, Kap. 14) und als Material für elektrische Thermometer dienen kann, welche die Temperatur der Umgebung rasch annehmen und nur minimale Wärmekapazität haben sollen (vgl. Kap. 19 und „Piranimanometer" in Kap. 7). Vor dem Abätzen kann man durch Walzen den Draht in ein flaches Band verwandeln. Soll er für Thermometer dienen, so empfiehlt es sich, ihn erst etwas anzulassen (etwa 20′ auf 400° bis 500°), damit er später keine elektrische Hysteresis hat.

Das Abätzen muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, da der Draht durch Luftbewegung oder durch Oberflächenspannung der Flüssigkeit leicht zerrissen wird. Man befestigt ihn entweder mittels Picein an Glasträgern oder versieht ein Ende mit einem kleinen Gewicht, so daß er immer senkrecht hängt, und lötet das obere mittels Wood-Metall an den Träger an. Als Gewicht kann das untere Ende selbst dienen, wenn man es durch etwas Paraffin vor der Ätzwirkung schützt. Auch kann es unter dem Paraffin, zwecks späterer Lötung, bereits mit ein wenig Wood-Metall bedeckt sein[3]).

Das Ätzen erfolgt chemisch durch reine Salpetersäure ($d = 1{,}28$), die frei von Eisen und Chlor sein muß, und beansprucht dann bei 70° etwa

[1]) Physic. Rev. 23, 655. 1924.

[2]) Bezugsquellen: Heraeus in Hanau, Hartmann & Braun in Frankfurt a. M.

[3]) Wenn es möglich ist, beide Enden vor der Ätzung an ihre späteren Träger anzulöten, so schützt man diese ebenfalls durch einen leicht entfernbaren Überzug und taucht sie mit ein.

5 Minuten. Bisweilen arbeitet höher verdünnte Säure bei tieferer Temperatur besser. Der Draht muß senkrecht eingetaucht sein, da er nach dem Ätzen die Flüssigkeitsoberfläche nur in dieser Richtung passieren darf. Nach der Ätzung verdrängt man die Säure mittels Heber oder Abflußrohr am Gefäßboden durch destilliertes Wasser, das von oben her so nachströmt, daß der Draht stets bedeckt bleibt. Ist er so gewaschen, so verdrängt man das Wasser in gleicher Weise durch Alkohol und läßt diesen dann langsam abfließen.

Vorzuziehen ist nach neueren Feststellungen[1]) elektrisches Abätzen. Der Draht wird als Anode in Cyankalium (5—10%) mit einer indifferenten Kathode kombiniert und je nach der Seelendicke mit etwas verschiedener Stromdichte (einige Milliampere bei mäßiger Länge) belastet. Im übrigen ist wie oben zu verfahren.

Das Kaliber der Seele ist nie auf längere Strecken konstant; es kann bereits innerhalb 1 cm Länge stark schwanken. Meist ist das ohne Bedeutung.

Kitten. Häufig ist man genötigt, Apparatenteile durch Kitten zu vereinigen. Je nach der Sachlage wird man verschiedene Kitte anwenden, muß aber stets für möglichst ausgedehnte, gut passende und reine Berührungsflächen Sorge tragen[2]). Wendet man Harzkitte an, so werden die zu vereinigenden Stücke aneinander gedrückt, die Fuge schwach erwärmt und mit dem geschmolzenen Kitt von außen vergossen oder mit dem festen Kitt bestrichen, welcher alsdann schmilzt und sich kapillar in die Fuge hineinzieht. Zum Kitten kann man Siegellack oder ein Gemenge von etwa 5 Teilen Kolophonium mit 1—2 Teilen Bienenwachs, ferner ungebleichten Schellack[3]) anwenden. Der amerikanische „DE KHOTINSKY-Cement" (hart, mittel und weich) eignet sich sehr gut für Verbindung von Glas mit Glas oder Metallen. Soll die Kittstelle gegen Säuren, Alkalien, Chlor usw. möglichst beständig sein, so verwendet man geschmolzene Gemenge von Asphalt mit Erdwachs (etwa 3:1) oder mit Kautschuk. Letzteres Gemenge, das fester Marineleim genannt wird, kann man sich durch Lösen von 2 Teilen Asphalt und 1 Teil Kautschuk in Petroleum und längeres Erwärmen auf dem Paraffinbad bei 140° herstellen. Ein ähnliches Gemenge

[1]) J. FRIESE u. E. WAETZMANN, Z. Physik 34, 131. 1923. WAETZMANN, GNIELINSKI und HEISIG, ebenda 58, 449. 1929. Daselbst weitere Literatur. Vgl. auch M. GILDEMEISTER und R. KRÜGER Pflüg. Arch. 219, 59. 1928.

[2]) Ausführliche praktische Angaben bei BREUER, Kitte und Klebstoffe (Hannover, M. JAENECKE) und bei LEHNER, Kitte und Klebemittel (Bibl. HARTLEBEN).

[3]) Durch Verrühren von vorsichtig geschmolzenem Schellack mit etwa 10% Kassia- oder Olivenöl erhält man einen langsamer erstarrenden sehr zähen Kitt.

ist als Chatterton-Compound-Masse in elektrotechnischen Geschäften käuflich. Zu den Kautschukkitten ist auch der von der Hamburg-New Yorker Gummiwarenfabrik (Hamburg) erhältliche sehr gute Kitt „Picein“[1]) zu rechnen; ferner die „Compound I“-Masse von SIEMENS-SCHUCKERT. Sehr brauchbar sind der niedrig schmelzende „Vakuumkittsiegellack“ von LILLIENDAHL in Neudietendorf und gute Akkumulatorenvergußmasse. Endlich kann in vielen Fällen die in Radfahrergeschäften käufliche Paragummilösung verwendet werden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels läßt sich der Gummi durch Bepinseln mit Schwefelchlorid vulkanisieren.

Gipskitt erhält man, wenn man entwässertes Gipspulver mit Wasser oder besser mit Leimlösung zu einem Brei anrührt. Die zu vereinigenden Flächen werden damit bestrichen und bis zum Festwerden des Kittes aufeinandergedrückt in Berührung gelassen. Um die Kittfuge wasserdicht zu machen, tränkt man sie nach dem Festwerden mit geschmolzenem Paraffin oder überzieht sie mit geschmolzenem Harzkitt.

Als Gelatinekitt kann heißer, dicker Tischlerleim verwendet werden, der auf die ebenfalls erwärmten Kittflächen aufgetragen wird. Soll der Kitt wasserdicht sein, so setzt man dem Leim zirka 10 Volumprozent konzentrierte Kaliumchromatlösung zu und stellt die Kittfläche später für einige Stunden in das Sonnenlicht, oder man setzt etwa 3% der käuflichen 40proz. Formaldehydlösung zu[2]). Leim haftet an Glasflächen besser, wenn diese zuvor mit etwas Wasserglas abgerieben sind. Ein sehr fester und gegen Chemikalien widerstandsfähiger Kitt ist der käufliche Fischleim (Syndetikon).

Der typische Repräsentant der Ölkitte ist der sog. Glaserkitt, ein Gemenge von Bleioxyd (Bleiglätte oder Mennige) und Leinölfirnis, das erst nach einigen Tagen erhartet, aber schließlich zu einer steinharten, wasserdichten, chemisch sehr indifferenten Masse wird. Das Festwerden kann durch Zusatz von etwas Manganborat (sog. Sikkativpulver) beschleunigt werden. Der Kitt wird hergestellt, indem das Leinöl mit soviel Mennige zusammengeknetet und geklopft wird, als aufgenommen wird. Es entsteht eine ziemlich harte, eben noch knetbare Masse. Ähnlich dem Leinölkitt verhält sich ein gut verriebenes Gemenge von Bleioxyd und Glycerin;

[1]) Vgl. WALTER, Ann. Physik (4) 18, 860. 1905; auch LENARD, ebenda 51, 228. 1916.

[2]) Ein technisches Rezept für Chromgelatinekitt lautet: 30 g Gelatine läßt man in 150 cm³ Wasser quellen und lösen, setzt 7—10 g Traubenzucker, 5 cm³ Glycerin und zuletzt, nach völliger Mischung, 15 cm³ Kaliumbichromatlösung (1:10) und 10 cm³ Ammoniaklösung zu. Hierauf wird auf dem Wasserbad nochmals durchgemischt und warm aufgetragen (FLECK, Sprechsaal 1926, 600).

es erstarrt rascher, wird aber von Wasser langsam angegriffen; durch Überziehen mit einem Harzkitt kann man es vor der Einwirkung des Wassers schützen[1]).

Die Wasserglaskitte, die man sich durch Verreiben von käuflicher Wasserglaslösung mit Kalk, Kreide, entwässertem Gips, Zinkoxyd usw. zu einem Brei herstellt, erharten in etwa 2—3 Stunden; von Wasser werden sie ziemlich rasch zerstört.

Nicht ganz gasdicht, aber in vielen Fällen anwendbar sind die Metallkitte — leichtflüssige Legierungen, die geschmolzen in die angewärmte Fuge gegossen werden[2]). Eine langsam erstarrende, recht gut haftende Legierung besteht z. B. aus 40% Bi, 25% Pb, 10% Sn, 10% Cd und 15% Hg. Durch einen Überzug mit geschmolzenem Harzkitt kann Gasdichtigkeit erzielt werden. Diese Metallkitte haften besser an Glasflächen, wenn diese zuvor versilbert oder platiniert worden sind (siehe darüber S. 182)[3]). Versilberte (resp. platinierte) Glasflächen, die galvanisch verkupfert worden sind, lassen sich untereinander oder mit Metall durch Weichlötung vereinigen (s. a. S. 189).

Soll eine Kittstelle höhere Temperaturen aushalten, so wendet man Gemenge von Tonpulver mit etwa 10% entwässertem Borax oder auch von Kalk + Borax resp. von Kalk + Ton + Borax an, die man mit etwas Wasser oder Leinölfirnis zu einer plastischen Masse knetet, auf der Kittstelle fest werden läßt und dann stark erhitzt. Auch gewöhnlicher Modellier- oder Töpferton ist häufig von Nutzen. Zum Dichten der Fugen in elektrischen Öfen wird neben Töpferton ein Brei von Wasserglas und Asbest benutzt.

Für mancherlei Zwecke hat sich auch das Dichten und Kitten mit geschmolzenem Chlorsilber und für höhere Temperaturen mit Bleisilicat bewährt.

Zum Zusammenkitten von Glas — auch geschliffenem — kann eine leicht schmelzbare Emaille aus Bleiborat oder noch besser Zinkborat dienen. Das Zusammenschmelzen erfolgt in Muffelöfen, wobei die einzelnen Teile durch Zangen oder Draht in ihrer richtigen Lage gehalten werden. Bei einiger Geschicklichkeit kann man kleinere Gegenstände, z. B. Prismen

[1]) Statt Leinöl verwendet man häufig Glycerin (mit ca. 15% Wasser). Über diese Gemische vgl. H. STÄGER, Z. angew. Ch. 42, 370. 1929.

[2]) Übersicht bei WAEHLERT, Z. Ver. Deutsch. Ingen. 62, 5517. 1918. WOODsches Metall haftet gut, zersprengt aber Glas beim Erstarren, wenn keine Ausweichmöglichkeit besteht.

[3]) Nach EMICH eignet sich Selen zur Verbindung von Glas, Quarz und Metall (Z. Instr. 36, 161. 1916). Auch geschmolzener Schwefel ist mit gutem Erfolg verwendet worden.

oder Küvetten aus mikroskopischen Objektträgern, auch in der freien Flamme herstellen.

Von vielfacher Anwendung zum vorübergehenden Verbinden, Befestigen, Schließen usw. ist im Laboratorium Klebwachs[1]). Klebwachs ist ein mannigfach zusammengesetztes Gemenge von Wachs einerseits, Harz, Kolophonium, Pech andererseits, mit Zusätzen von Fetten und Färbemitteln. Ein chemisch sehr indifferentes, genügend klebendes Wachs ist im Leipziger Laboratorium durch Zusammenschmelzen folgender Bestandteile erhalten worden: 1 Teil Mineralwachs, 1 Teil Steinkohlenpech, 0,25 Teile Zinnober. Diese Mischung wird im Laufe der Zeit ziemlich hart, läßt sich aber durch Erwärmen oder Kneten immer wieder plastisch und klebend machen. Durch Zusatz von Bienenwachs oder Vaseline wird sie plastischer.

Für höhere Temperaturen eignen sich die unter verschiedenen Phantasienamen käuflichen Modelliermassen. Sie sind nicht völlig gasdicht.

Es sei noch bemerkt, daß die S. 179 erwähnten Mischungen: Picein, Akkumulatorenvergußmasse, Schellackölkitt, Wachskolophoniumkitt, sich durch schwaches Erwärmen oder starkes Kneten ebenfalls plastisch machen und als Klebwachs verwenden lassen, die letzten beiden Kitte vor allem bei Erhöhung des Anteils an Wachs bzw. Öl.

Elektrische Isoliermittel[2]). Von festen Stoffen wird für besonders hohe Isolationswirkung geschmolzenes oder gesintertes Quarz verwendet. Nach ihm kommen in Betracht Porzellan, Glas und Glimmer (mit Lack geformt: Micanit), geschmolzener Schwefel und einige Natursteine wie Asbest, Schiefer und Marmor. Glas[3]) nimmt Wasser an der Oberfläche auf, was seine Isolierwirkung schädigt („Kriechströme"). Von organischen Stoffen eignen sich Naturharze, besonders Bernstein, weniger gut Schellack, wenn er nicht durch Erhitzen auf 160° gehärtet werden darf, ferner Steinkohlenpech (Elementvergußmasse), Hartgummi und Weichkautschuk, wenn er nicht zu stark gefüllt ist. Sehr gut brauchbar sind Kunstharze, besonders Bakelit[4]), der in harter Form bis 250° verträgt.

Die Textilmaterialien, besonders Baumwolle und Seide, ebenso Papier, isolieren nur in trockenem Zustande gut. Man tränkt sie deshalb mit Schellack, Öllack oder „löslichem" Bakelit und härtet durch Erwärmen. Öllacke trocknen langsam. Der echte japanische Lack, welcher vorzüglich

[1]) Zu beziehen als „Modellierwachs" in jedem größeren Papiergeschäft.

[2]) Ausführliche Angaben bei H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik Berlin 1924.

[3]) Geeignet für Isolation ist besonders das „Minos"-Glas von Schott.

[4]) Zu beziehen von der Bakelit-Gesellschaft, Berlin.

isoliert und sehr widerstandsfähig gegen Chemikalien ist, braucht mehrere Wochen.

Als flüssige Isolatoren (Bäder) benutzt man hochsiedende Petroleumfraktionen (Transformatoröl).

Herstellung von Metallüberzügen. Schichten von Platin, Gold, Iridium auf Glas (oder glasiertem Porzellan) lassen sich durch Aufbrennen von käuflichen Lüsterfarben[1]) herstellen, wie sie in der Keramik gebraucht werden. Als Unterlage dient gewöhnlich gut gereinigtes Jenaer Glas 16^{III}. Man streicht die Masse gleichförmig auf, trocknet unter Vermeidung von Blasenbildung in der Wärme und erhitzt dann in schwefelfreiem Gas- oder Spiritusgebläse vorsichtig bis zu schwacher Rotglut. Die Schicht muß dann blank erscheinen. Über das Ende der fertigen Schicht kann — zwecks leitender Verbindung für Elektroden — ein weiteres Rohr aus gleichem Glase geschmolzen werden (vgl. auch Kap. 15).

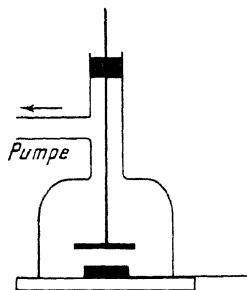



Fig. 94. Metallzerstäubung (kleine Form)

Man kann ferner Schichten durch Zerstäubung von Metallkathoden im Vakuum herstellen. Das Objekt (eine Platte) wird (Fig. 94) auf eine Glasplatte über ein Stück Platinblech gelegt, an dem seitlich ein dünner Stromzuleitungsdraht befestigt ist. Das Ganze wird mittels Kitt vakuumdicht unter eine kleine Glasglocke gebracht, in welche die Kathode aus dem gewünschten Material eingekittet ist und die evakuiert werden kann. Die geeigneten Spannungen und Stromstärken richten sich nach der Entfernung und dem aufzustäubenden Material (COTTRELL).

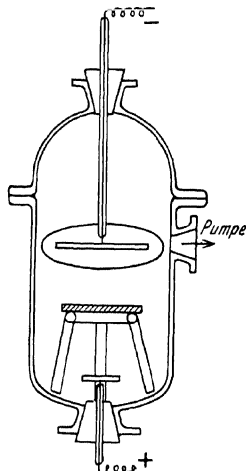



Fig. 95. Metallzerstäubung (größere Form)

[1]) Erhältlich bei der DEUTSCHEN GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT in Frankfurt a. M. Man kann sich die Massen wie folgt selbst herstellen: 1. 1 g $PtCl_4$ mit 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure wird in 3,5 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, mit 10 cm^3 konzentrierter alkoholischer Lösung von Borsäure, dann mit 25 cm^3 einer Lösung von venetianischem Terpentin in Lavendelöl versetzt. — 2. 1 g $PtCl_4$, wie oben mit HCl, wird mit ganz wenig absolutem Alkohol aufgenommen und langsam unter

Für kleine Objekte reicht der Apparat Fig. 94 aus, der keiner Beschreibung bedarf, für etwas größere der in Fig. 95 dargestellte, den man sich mit Hilfe zweier Saugglocken leicht zusammenstellen kann[1]). Als Stromarten kommen hochgespannter Gleich- oder Wechselstrom von 800 bis etwa 3000 Volt in Frage. Stehen diese nicht zur Verfügung, so kann auch ein starkes Induktorium verwendet werden, bei dem es aber nicht so sehr auf die Schlagweite, sondern auf eine möglichst große sekundäre Stromstärkeleistung ankommt. Die Funkentransformatoren entsprechen diesen Bedingungen am besten. Verwendet man Wechselstrom, so ist zu beachten, daß dann beide Elektroden Metallgas emittieren.

Der Gasdruck im Zerstäubungsgefäß braucht nicht sehr genau eingestellt zu werden. Zwischen 0,5 und 0,03 mm erhält man optisch einwandfreie Spiegel der Edelmetalle Au, Ag und Pt, sowie von Cu, falls man für reine Gasfüllung sorgt. Diese läßt sich leicht dadurch erreichen, daß man während der Zerstäubung dauernd einen langsamen Strom von reinem Wasserstoff oder Stickstoff durch das Gefäß leitet. Bei Verwendung von Stickstoff ist die Zerstäubungsintensität am größten. Eine Verunreinigung des Füllgases kann unter Umständen dadurch eintreten, daß das Dichtungsmittel (Ramsayfett) bei zu hoher und langer Belastung der Elektroden gasförmige Zersetzungsprodukte abgibt. Man arbeite daher mit Stromstärken von nicht über 50 Milliampere.

Für die Erzielung eines gleichmäßigen Metallbeschlages ist es notwendig, daß sich Kathode und auffangende Fläche in nicht zu großer Nähe der Gefäßwandung befinden, daß die Kathode in ihren Ausmaßen größer als die zu metallisierende Fläche ist, und daß der zu überziehende Gegenstand nicht in den die Kathode umgebenden Dunkelraum hineinragt, da sonst infolge Feldverzerrung ein ungleichmäßiger Beschlag entstehen würde.

Rühren in 6 cm³ eisgekühltes Lavendelöl gebracht. Zu dem erwärmten Gemisch fügt man Burgunderharz bis zur gewünschten Dicke. — 3. 1 g Iridiumchlorid wird in ganz wenig absolutem Alkohol aufgelöst und mit 3 cm³ venetianischem Terpentin und 6 cm³ Lavendelöl vermischt. Soll eine sehr dünne Schicht hergestellt werden, so verdünnt man vor dem Aufstreichen mit Lavendelöl. Weitere Angaben bei K. HESSE, Die Glasveredelung (Leipzig 1928, AKAD. VERLAGSGESELLSCH.).

Literatur: WESTHAVER, Z. physikal. Ch. 51, 90. 1905; HABER u. Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. 51, 245, 289, 336, 366. 1906; 57, 154. 1908 und RIDYARD, oben S. 155, Anm. 1.

[1]) Die folgenden näheren Angaben verdanke ich Herrn Dr. K. RICHTER in Leipzig. (C. D.) — Übrigens eignet sich die Kathodenzerstäubung auch gut als Ersatz chemischer Verfahren zur Oberflächenätzung bei metallographischen Unternehmungen (TH. BAUM, Physikal. Z. 40, 686. 1927).

Die Herstellung einwandfreier Spiegel aus unedlen Metallen wie Ni, Zn und anderen stößt zum Teil auf große Schwierigkeiten, die einmal auf der geringen Zerstäubungsintensität (infolge Bildung oxydischer Oberflächenschichten), zum anderen auf der Reaktionsfähigkeit der emittierten Metallatome mit dem ionisierten Füllgas beruhen. Durch fortgesetzte Spülung mit Wasserstoff kann die Schwierigkeit bisweilen behoben werden.

Als Vakuumpumpe eignet sich am besten die rotierende Ölpumpe. Die Verwendung von Quecksilberdampfstrahl- bzw. Diffusionspumpen ist nur bei Verwendung von Quecksilberfallen anzuraten, da sich andernfalls stets Amalgambildung des Niederschlages nachweisen läßt[1]).

Wählt man als Unterlage eine glatte Fläche aus natürlichem Steinsalz, so kann man diese dann durch Wasser ablösen und erhält sehr dünne Metallmembranen[2]).

Ein neuerdings öfter angewandtes Verfahren zur Herstellung von dünnen oder auch dicken Metallschichten besteht in der Zersetzung der entsprechenden Carbonylverbindungen. Das läßt sich mit Nickel, Eisen oder auch Platin[3]) und dessen Verwandten ausführen. Handelt es sich um Glas, etwa Röhren, so verbindet man diese nach Evakuieren mit einem Vorratsgefäße, aus dem das Carbonyl als Dampf entwickelt werden kann, und erwärmt die zu überziehende Stelle — je nach dem Falle von innen oder von außen — auf eine passende Temperatur (gegen 200°). Das Carbonyl zersetzt sich, das Metall bildet einen Spiegel, und das Kohlenoxyd kann nach außen abgeführt und unschädlich gemacht werden. Sollen Drähte in dieser Weise überzogen werden, so heizt man sie direkt mittels elektrischen Stromes.

Metallmembranen lassen sich auch durch Kondensation von durch Wärme verdampften Metallen herstellen[4]).

Versilberung von Glas. 1. Man löst 90 g reinen Rohrzucker in 1000 cm^3 Wasser auf und fügt 175 cm^3 Alkohol und 4 cm^3 Salpetersäure ($D = 1{,}2$) hinzu. Diese Lösung (A) läßt man vor dem Gebrauch mindestens eine Woche stehen. Man fügt kurz vor dem Gebrauch zu einer Lösung von

[1]) Literatur über Kathodenzerstäubung: LAMBERT u. AUDANT, J. Physique Rad. (6) **4**, 535. 1923; F. ROTHER u. F. LAUCH, Physikal. Z. **24**, 462. **1924**; LAUCH, Ann. Physik (4) **74**, 55. 1924; A. v. HIPPEL, ebenda **80**, 672. 1926; **81**, 1043. 1926; E. BLECHSCHMIDT, ebenda **81**, 999. 1926; **86**, 1006. 1928; A. GÜNTHERSCHULZE, Z. Physik **36**, 563. 1926; **38**, 575. 1926; DEWHURST ref. Chem. Ztrblt. **1927**, I, 1864. — Über Versilberung von Quarzfäden vgl. WILLIAMS, Physic. Rev. **4**, 517. 1914; KELLEY ref. Chem. Ztrblt. **1924**, II, 2680.

[2]) LAUCH u. RUPPERT, Physikal. Z. **27**, 452. 1926.

[3]) A. REERINK, Z. anorg. Ch. **173**, 45. 1928. Bei Platinmetallen verwendet man Carbonylchloridverbindungen und zersetzt etwa bei 160°. Siehe a. FREUNDLICH u. PATSCHEKE, Z. physikal. Ch. **128**, 321. 1927; **130**, 280. 1927.

[4]) Vgl. MURMANN, Z. Physik **54**, 745. 1929.

1 g Silbernitrat in 100 cm^3 Wasser 0,5 cm^3 konz. Ammoniak (d = 0,9) in einem Kölbchen hinzu und setzt darauf tropfenweise unter Umschütteln eine verdünnte Ammoniaklösung (etwa 1 Vol. konz. Ammoniak und 5 Vol. Wasser) so lange zu, bis der Niederschlag eben gelöst ist. Hierauf fügt man 0,5 g Ätzkali (alkoholgereinigt, möglichst kohlensäurefrei) in 50 cm^3 Wasser gelöst hinzu und setzt wieder so lange die verdünnte Ammoniaklösung zu, bis der Niederschlag fast gelöst ist. Die schwachtrübe, bräunlich gefärbte Flüssigkeit läßt man einige Minuten stehen und filtriert darauf durch Watte. 150 cm^3 der Silberlösung werden mit 6 cm^3 der Zuckerlösung vermischt und auf die zu versilbernde, vorher gereinigte Oberfläche gegossen. Diese Menge genügt für 40 cm^3. Bei zirka 20° C ist die Reduktion in 10 bis 15 Minuten beendet; während dieser Zeit wird die Schale ein wenig geschaukelt. Man nimmt hierauf die Platte heraus, spült mit Wasser tüchtig ab und reibt darauf mit einem Wattebausch kräftig ab, bis der weißliche Belag verschwindet und der glänzende Silberspiegel zu tage tritt. Diese Spiegel können von der Silberseite verwendet werden.

2. Zu Spiegeln, die hauptsächlich von der Glasseite verwendet werden sollen, genügt folgende viel bequemere Versilberung. Eine 1proz. Silbernitratlösung wird tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag wieder fast aufgelöst ist. Man läßt die Lösung absitzen und filtriert. Ferner wird 1 g Silbernitrat in wenig Wasser gelöst zu 500 cm^3 siedendem Wasser zugesetzt, wozu man 0,85 g Seignettesalz, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, hinzufügt und 20—30 Minuten weitersieden läßt, bis der graue Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, worauf man filtriert. Beide Lösungen sind im Dunkeln monatelang haltbar. Zum Versilbern mischt man gleiche Teile der beiden Lösungen und gießt die Mischung auf die zu versilbernde Oberfläche.

Geblasene unberührte Glasoberflächen versilbern sich leichter als polierte. Letztere, sowie gebrauchte Oberflächen müssen gut gereinigt werden, was durch folgeweises Behandeln mit heißer Seifenlösung, konz. Salpetersäure und konz. Alkalilösung geschieht. Die Oberfläche wird in jeder Flüssigkeit tüchtig mit einem Wattebausch, der an einem abgerundeten Glasstab angebunden ist, gerieben. Zwischen den einzelnen Bädern wird die Platte mit viel fettfreiem Wasser abgespült. Unmittelbar vor dem Versilbern reibt man die Fläche mit einem Wattebäuschchen ab, welches mit der fertig gemischten Versilberungsflüssigkeit getränkt ist (Scholl)[1].

Zur Herstellung von Kupferspiegeln ist vorgeschlagen worden[2]: Auf

[1]) Weitere ausführliche Angaben bei v. Angerer, Hdb. Experimental-Physik Bd. I.

[2]) G. Eyber, Ch. Ztg. 51, 4. 1927. Weitere Angaben bei K. Hesse, Die Glasveredelung (Leipzig 1928).

oder in das Glas gießt man 5 cm³ verdünnten Ammoniak, welcher mit etwas $CuSO_4$ versetzt ist, fügt 3—5 cm³ warme Hydrazinsulfatlösung (5%), 3 cm³ NaOH (10%) zu, kocht kurz auf und läßt einige Zeit stehen.

Platinieren. Die aufgebrannten Metalle lassen sich wie massives Platin leicht mit einer Schicht von Platin- oder Palladiumschwarz überziehen, was für Elektroden für Leitfähigkeit und Gasketten (vgl. Kap. 16 und 17) wichtig ist. Man reinigt die Edelmetallschichten zunächst mit Bichromatschwefelsäure und bringt dann in folgender Weise den Niederschlag zustande. Die, auch käufliche, Platinierungsflüssigkeit[1]) besteht nach LUMMER und KURLBAUM aus 3 g „Platinchlorid" (Platinchlorwasserstoffsäure), 0,02—0,03 g Bleiacetat auf 100 g Wasser. Man verwendet zwei Akkumulatoren hintereinander (4 Volt) und reguliert die Stromstärke so, daß eine mäßige Gasentwicklung eintritt. Die Gesamtdauer bei erstmaligem Platinieren beträgt etwa 10 Minuten; beim Nachplatinieren bereits mit Platinschwarz bedeckter Elektroden genügen meist 1—2 Minuten. Die Elektroden müssen vor dem Platinieren gut gereinigt werden; am besten verwendet man hierfür konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Elektroden wie die zum ARRHENIUSschen Gefäß (s. Kap. 17) müssen in schräger Lage platiniert werden, damit die Gase entweichen können, da andernfalls die obere Elektrode unregelmäßig mit Platinschwarz bedeckt wird.

Reste der Platinierungsflüssigkeit haften sehr fest an den Elektroden. Man bringt deshalb die Elektroden in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumacetatlösung und schickt einen Strom durch, wobei beide Elektroden verbunden die Kathode bilden, während eine dritte Platinelektrode Anode ist. Die Reste der Platinierungsflüssigkeit sowie das adsorbierte Chlor werden hierbei reduziert, und die entstehende Salzsäure läßt sich relativ leicht wegwaschen. Das Wegwaschen geschieht zunächst in häufig gewechseltem lauwarmem Wasser. Das letzte Auswaschen geschieht mit Leitfähigkeitswasser (s. Kap. 17) und wird so lange fortgesetzt, bis die Leitfähigkeit nach Erneuern des Wassers innerhalb 5 Minuten nicht wesentlich zunimmt und bis zwei aufeinanderfolgende Portionen Wasser die gleiche Leitfähigkeit haben. Wenn platinierte Elektroden längere Zeit an der Luft gelegen haben, benetzen sie sich manchmal schlecht; eine Spur Alkohol, erneutes kurzes Platinieren oder elektrisches Entwickeln von Wasserstoff an der Elektrode hilft dem Übelstande ab.

Elektroplattierung. Um ein Metall auf elektrischem Wege mit einem anderen zu überziehen, reinigt man es zunächst durch Entfetten und schwaches

[1]) Palladiumlösung ist gleichfalls käuflich und wird ähnlich verwendet. Iridiumlösung mischt man nach WESTHAVER (Z. physikal. Ch. 51, 90. 1905) aus 1 g Iridiumchlorid, 0,45 g Bariumacetat, einem Tropfen konzentrierter Salzsäure und 30 cm³ Wasser.

Anätzen („Beizen", bei Edelmetallen unnötig) und bringt es dann als Kathode[1]) in ein Bad, welches das niederzuschlagende Metall enthält, zusammen mit einer Anode, welche, wenn möglich, aus diesem Metall besteht. Um glatte blanke Übergänge zu erhalten, muß man dafür sorgen, daß die Lösung in der Nähe der Kathode nicht merklich an dem abzuscheidenden Ion verarmt. Wenn dies geschieht, wird ein anderes Ion mit abgeschieden, aus wäßrigen Lösungen meist Wasserstoff; zugleich ändert sich die Badspannung. Die beiden Schutzmittel gegen solchen unerwünschten Verlauf sind gutes Rühren und vor allem Verwendung des abzuscheidenden Kations in hoher Konzentration oder in Form eines komplexen Salzes, das als Vorrat dient und sich bei der Abscheidung nachspaltet, aber nicht erst zur Elektrode zu diffundieren braucht. In manchen Fällen ist auch Arbeiten bei erhöhter Temperatur nützlich.

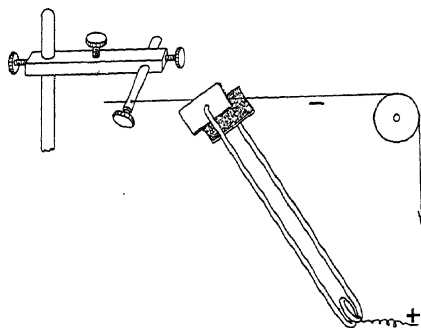



Fig. 96. Elektroplattierung von Drähten

Besonders zu achten ist auf eine richtige Höhe der Stromdichte. Es gibt für diese bei jedem einzelnen Fall einen praktischen Maximalwert, dessen dauernde Überschreitung den Überzug verdirbt. Ferner besteht für die Badspannung praktisch eine untere Grenze, unterhalb deren merkliche Abscheidung nicht erfolgt.

Endlich ist zu verhindern, daß die in der Lösung stets vorhandenen gelösten Gase sich als Blasen an die Oberfläche setzen, da dann natürlich an jenen Stellen keine Abscheidung erfolgt.

Das wirksamste, allerdings nicht immer anwendbare, Gegenmittel besteht in dauerndem Bürsten oder Reiben der Fläche, etwa mit einem Glaspinsel. Auch gelegentliches Klopfen ist wirksam, und jedenfalls muß gut gerührt werden. Ist das zu überziehende Stück hinreichend klein, so kann man es direkt am Rührer befestigen und so die intensivste Rührung bewirken.

Bei nicht zu langen Drähten und schmalen Blechstreifen — bis etwa 1 m Länge — verfährt man mit Vorteil wie folgt:

Das Anodenmaterial wird in Form von zwei Platten — etwa 2 × 3 cm oder auch kleiner — von hinreichender Dicke — wenigstens $^1/_2$ mm — an eine kleine aus Draht gebogene Klemme gelötet (vgl. Fig. 96) und von deren

[1]) Betr. der elektrischen Apparate, Stromquellen und Schaltungen vgl. Kap. 14.

Ende eine Leitungsschnur zur Stromquelle geführt. Die Platten sind an einigen Stellen nahe am Rande durchbohrt, so daß man auf sie Stücke aus weißem Flanell oder Filz binden kann. Man tränkt diese Stoffe mit der Elektrolytlösung, spannt den Draht zwischen zwei mit der Kathode verbundenen Klemmen frei aus und führt die Klemme unter leichtem Druck gleichmäßig über den Draht hin und her. Der Überzug wird sehr gleichmäßig, Gasblasen werden völlig vermieden, und man kann mit weit größerer Stromstärke arbeiten — 10- bis 100fach — als wenn das Objekt im Bad hängt. Ein Draht von $^1/_2$ m Länge kann in dieser Weise schon binnen einer Viertelstunde genügend stark plattiert werden.

Um die Dicke des Überzuges nach Wunsch einzurichten, hat man bei gegebener Stromdichte die Zeit passend zu wählen. Ein Strom von 1 Ampere schlägt pro Minute folgende Mengen nieder:

Kupfer	19,7	2,21
Nickel	18,4	2,09
Silber	67,0	6,36
Gold	41,1	2,12

Hiernach ergibt sich die Zahl t der Minuten, die bei i Ampere und der Gesamtoberfläche[1]) q Quadratmillimeter zur Herstellung einer Schichtdicke von m Millimetern erforderlich ist, zu

$$t = \frac{q \cdot m}{i \cdot v}$$

Da die Stromausbeute nie 100% beträgt, sind diese Zahlen ein wenig zu klein.

Folgende Lösungen und Arbeitsbedingungen sind erprobt[2]):

Kupfer: 30 g $Cu(CN)_2$, 10 g Na_2CO_3, 20 g Na_2SO_4, 20 g $NaHSO_4$, 1 g KCN, 1 l Wasser. 2,2 + 0,05 (t — 15) Volt (Fe, 3,2 bei Zn.) 3 mA/cm².

Nickel: 40 g $NiSO_4$, 35 g Na-Citrat, 1 l Wasser. 3,5 + 0,14 (t — 15) Volt. 2,7 mA/cm².

Silber: 33 g AgCl, 42 g KCN in 1 l Wasser, bei Zimmertemperatur 0,003 A/cm². Badspannung 0,9 + (l — 15) · 0,25 Volt (l = Elektrodendistanz in Zentimeter).

[1]) Bei Drähten wächst zwar die Oberfläche mit Zunahme der Schichtdicke, da aber selten $m > 0{,}01$ mm sein wird, so kommt dies selbst für geringe Durchmesser praktisch kaum in Betracht und ist jedenfalls leicht auszurechnen.

[2]) Vgl. PFANHAUSER, Galvanotechnik.

Platin: 20 g Ammonphosphat, 100 g Natriumphosphat, 4 g $PtCl_4$, 25 g NH_4Cl, einige Tropfen NH_4OH. Badspannung 3—4 Volt. 0,01 A/cm^2. Temperatur 80—90°.

Gold: 1,5 g Goldchlorid und 1 g KCN in 1 l Wasser. Badtemperatur zirka 50°, Stromdichte 1 mA/mm^2. Badspannung etwa 1,8 Volt.

Das fertige Stück ist sofort mit Wasser gut zu waschen, sodann am besten mit Alkohol nachzuspülen und in mäßiger Temperatur zu trocknen.

Für das oben beschriebene Verfahren mit Drähten kann man diese Lösungen auch bei Zimmertemperatur benutzen. Die Stromdichte darf, wie erwähnt, weit größer sein, doch ist zu beachten, daß sie sich nicht auf die Gesamtlänge l des Drahtes bezieht, sondern auf die Länge l' der Anodenplatte, also bereits $\frac{l}{l'}$ mal so groß ist wie bei dem anderen Verfahren.

Löten. Man unterscheidet Weich- und Hartlot. Ersteres besteht aus Zinn oder einer Legierung von Zinn und Blei und schmilzt bei sehr niedriger Temperatur 180° bis 200°; es ist daher sehr bequem anzuwenden, gewährt aber nur sehr geringe Festigkeit. Hartlot[3]) schmilzt viel schwerer, ist aber zähe und gestattet, die gelöteten Stellen zu hämmern, zu biegen und sonst zu bearbeiten.

Um mit Weichlot zu löten, bedarf man eines Lötmittels. Das bequemste Lötwasser ist eine Lösung von Chlorzink. Handelt es sich um die Vereinigung kleiner Stücke, so ist es am einfachsten, diese in der gewünschten gegenseitigen Lage zu befestigen, sie an der Lötstelle mit Lötwasser zu benetzen und sie unter Berührung mit einem Stückchen Lot in der Flamme so lange zu erhitzen, bis das Lot schmilzt. Man tut gut, die Stücke vorher zu verzinnen. Das Lot wird hierbei zweckmäßig in Gestalt dünner Stängelchen verwendet. Es zieht sich sofort kapillar in die Fuge hinein. Man läßt erkalten, am besten unter Aufspritzen von Wasser, und reinigt die gelötete Stelle gut von den Resten des Chlorzinks.

Größere Gegenstände, welche man nicht in der Flamme erwärmen kann, werden mit dem Kolben gelötet. Der Lötkolben besteht aus einem prismatischen Kupferblock mit einer Schneide oder Spitze (für unseren Zweck wählen wir die kleinsten Formen von 5—6 cm Länge), der an einem

[1]) Max Cochius, Berlin S, Ritterstr. 113, liefert Hartlote, die nach Versuchen der Physik.-Techn. Reichsanstalt hergestellt sind, unter der Bezeichnung Silberschlaglot (etwa 40% Cu, 50% Zn, 10% Ag). Gute Hartlote kann man auch aus Kupfer und Silber allein erhalten (Ag : Cu = 4 : 1, für höhere Temperaturen ist der Silbergehalt zu vermindern).

eisernen Stabe mit hölzernem Griff befestigt ist. Man erhitzt den Kolben[1]), bis das Lot leicht darauf schmilzt, und reibt die Schneide mit etwas Lot auf einem Stück Salmiak hin und her, wodurch sie gut verzinnt wird. Die Lötfuge wird wieder mit Lötwasser bestrichen, man nimmt mit dem Kolben einen Tropfen Lot auf und führt ihn reibend die Lötfuge entlang, wodurch die berührten Stellen heiß genug werden, um das Lot anzunehmen und sich zu vereinigen. Nach dem Löten ist der Gegenstand mit Wasser abzuspülen.

Sehr bequemes Arbeiten ermöglichen die fertigen Lötmassen, z.B. „Fludor" und „Tinol"[2]), bestehend aus Lötmetall, das mit einem Lötwasser zu einem Brei angerührt ist. Die Masse wird direkt aufgestrichen, ohne daß eine Vorbereitung des Gegenstandes nötig wäre, und dann das Ganze ohne Anwendung des Kolbens direkt erhitzt. Nachspülen ist hier nicht nötig.

Ist ein kleiner Gegenstand an einen großen zu löten, z. B. der dünne Draht einer Widerstandsrolle an einen messingenen Zapfen, so bestreicht man zuerst die Stelle des großen Gegenstandes, an welcher die Lötung erfolgen soll, mit Lötwasser und verzinnt sie mit dem Kolben. Dann wird der anzulötende Draht genau so weit mit Lötwasser bestrichen als er angelötet werden soll, und dort ebenfalls verzinnt. Bei Widerstandsdrähten wird (Kap. 14) z. B. nur das umgebogeneEnde verzinnt. Dann wird das verzinnte Ende des Drahtes mit einer Spur Lötwasser befeuchtet, an die verzinnte Stelle des großen Gegenstandes gebracht und durch momentane Berührung mit dem recht heißen Lötkolben festgelötet. Sind an demselben Stück wiederholt Lötungen vorzunehmen, so werden alle Stellen zuerst verzinnt, ehe man mit dem Anlöten der einzelnen Stücke beginnt.

Sehr kleine Objekte legt man auf ein dünnes Eisenblech und erhitzt von unten mit der Sparflamme.

Da das Zinn-Bleilot nur eine sehr geringe Scher- und Bruchfestigkeit hat, so müssen die zu lötenden Gegenstände, wenn sie einige Gewalt auszuhalten haben, so zueinander gepaßt werden, daß die Lötungen möglichst ausgedehnt sind und daß womöglich schon, abgesehen von der Lötung, ein gewisser Halt vorhanden ist. Einen Draht wird man z. B. nicht stumpf

---

[1]) Bei Benutzung einer Gasflamme ist er mit dem dicken Ende nach unten zu legen. Die jetzt überall erhältlichen elektrisch heizbaren Lötkolben sind bequem in der Anwendung, verursachen aber hohe Betriebskosten.

[2]) In elektrotechnischen Geschäften und Werkzeughandlungen erhältlich. Zum Löten von Starkstromleitungen sind jetzt vielfach Stangen aus solchen Massen in Gebrauch. Ein Hauptbestandteil ist oft Kolophonium, das als alkoholische Lösung auch bei gewöhnlichen Lötungen brauchbar ist. In diesem Falle ist nachträglich nicht mit Wasser sondern mit Spiritus zu waschen.

(Fig. 97 a) an einen Stab löten, sondern entweder ihn rechtwinklig biegen, das abgebogene Stück flach klopfen und dieses anlöten (Fig. 97 b), oder noch besser ein Loch vorbohren und ihn in diesem festlöten (Fig. 97 c).

Das Löten mit Hartlot ist anzuwenden, wenn die gelötete Stelle höhere Temperatur, einige hundert Grad, zu ertragen hat, oder wenn sie mechanisch hinlänglich widerstandsfähig sein muß, also gebogen, gehämmert oder sonst bearbeitet werden soll. Im Laboratorium benutzt man dazu am bequemsten die Gasgebläselampe; die harte Lötung wird dann bei kleinen Stückchen nicht viel umständlicher als die weiche. Hartgezogenes Messing und Stahl werden beim Hartlöten weich.

Man fügt die zu lötenden Stellen, die gut zueinander passend bearbeitet sein müssen, zusammen und erhält sie durch Zusammenbinden mit dünnem Eisendraht oder sonst auf geeignete Weise (z. B. Drähte durch Umeinanderwickeln) in ihrer Stellung. Die Fuge wird schwach benetzt und mit entwässertem Borax bepudert. Man lagert dann, falls es sich um größere Gegenstände handelt, das Stück auf eine große Holzkohle und legt noch einige Stück Kohle darüber, um die Hitze zusammenzuhalten, tut dann einige ganz kleine Schnitzel Hartlot (S. 189) an die Fuge und richtet die Gebläseflamme auf das Stück, wobei man zunächst vermeidet, die Lotstückchen zu treffen. Sowie der Borax geschmolzen ist, werden diese hinreichend festgehalten, daß man die Flamme auf die Fuge richten kann. Das Fließen des Lotes gibt sich durch eine plötzliche Bewegung an der Stelle und das Aufglänzen der metallischen Oberfläche zu erkennen; man entfernt dann die Flamme und läßt erkalten[1]).

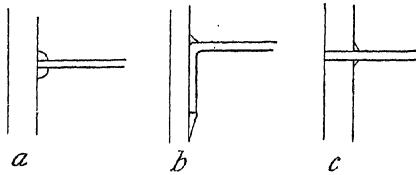



Fig. 97. Lötstellen

Beim Löten hat man immer darauf zu achten, daß die Stellen, an denen das Lot fließen soll, metallisch sauber sind. Im übrigen folgt das flüssige Lot den Gesetzen der Kapillarwirkung, zieht sich also selbsttätig in Fugen und Ritzen, falls es nur die Möglichkeit hat, das Metall zu benetzen, was eben

[1]) Mit Hartlot lassen sich die meisten hochschmelzenden Metalle vereinigen; Ausnahmen bilden Wolfram, für das mit gutem Erfolge Neusilber benutzt worden ist, und besonders Aluminium. Für dieses werden neuerdings Speziallötmassen in den Handel gebracht, von denen einige brauchbar sind (z. B. die von L. Rostosky in Berlin), jedoch Übung verlangen. — Gold, Kupfer und bei vorsichtigem Arbeiten auch Silber lassen sich in einer spitzen Gebläseflamme an Platin direkt ohne Lötmasse anschmelzen.

durch das Lötmittel Chlorzink oder Borax bewirkt wird. Mit Weichlot gelötete Stellen, welche mit Quecksilber in Berührung kommen können, müssen gefirnißt werden, denn das Lot wird durch etwas Quecksilber so weich, daß man es zwischen den Fingern zerdrücken kann, und alle Verbindungen werden dadurch ganz unzuverlässig.

Lackieren. Das Lackieren von Glas, Holz, Metall bei physikochemischen Arbeiten dient meist dem Zwecke der elektrischen Isolation. Es kommt dafür in erster Linie der echte Japanlack in Betracht, der aber gegenwärtig schwer zu beschaffen ist und auch lange trocknen muß. Als Ersatz eignen sich für nicht zu hohe Temperaturen Öllacke und Asphaltlacke. Öllacke bestehen aus Gemischen von trocknenden Ölen mit Kopal, Terpentin und eventuell Sikkativen (z. B. Aceton). Terpentin kann ebenfalls durch Kienöl, Kopal durch Bernstein ersetzt werden. Zusatz von Mastix erhöht die Elastizität. Asphaltlack wird aus natürlichen Bitumina — weniger gut aus Pechen — und Terpentinöl hergestellt. Sehr gute Überzüge gibt der im Handel erhältliche „Bakelit" (Kunstharzlösung). Man trägt dünn auf, läßt nach dem Aufstreichen erst bei gewöhnlicher Temperatur langsam trocknen und härtet durch Erwärmen bis auf etwa 100° im Ofen. Festes Bakelit löst sich in Alkohol-Aceton 1:1. Alle diese Lacküberzüge, richtig hergestellt, decken Glas und Metall gut und vertragen auch Wasser von niedriger Temperatur, dagegen nicht organische Lösungsmittel. Nur im Notfalle darf man sie durch Zaponlacke — Nitrozellulose oder Acetylcellulose in Amylacetat — oder Spirituslacke ersetzen. Diese sind meist spröde, jene quellen und vertragen manche Chemikalien schlecht.

Statt Lack kann unter Umständen eine Lösung von Naturkautschuk in Benzol verwendet werden. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird durch Aufstreichen von Schwefelchlorür kalt vulkanisiert (vgl. auch S. 150 und Kap. 19).

Reinigung des Quecksilbers. Um die elektropositiveren Metalle: Zink, Blei usw., zu entfernen, schüttelt man das Quecksilber in einem Scheidetrichter mit einer etwa 5proz. Lösung von Mercuronitrat, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist, um die Fällung von basischem Mercuronitrat zu verhindern. Man schüttelt — je nach dem Grade der Verunreinigung — bis zu einer halben Stunde und lüftet in der ersten Zeit des Schüttelns von Zeit zu Zeit den Stöpsel. Das so behandelte Quecksilber ist für die meisten Zwecke rein genug. Man schüttelt darauf das Quecksilber wiederholt mit destilliertem Wasser durch und trocknet es mit Fließpapier. Leitungswasser darf zum Abspülen des Quecksilbers nicht benutzt werden, da sich dann eine schwierig zu entfernende Schicht von Kalomel bilden kann.

Um derartige festhaftende Schichten mechanisch zu entfernen, sowie um die letzten Reste des Wassers wegzunehmen, gießt man das Quecksilber durch einen drei- bis vierfachen Fließpapiertrichter, in dessen Spitze einige Löcher mit einer Stecknadel gebohrt sind. Besser filtriert man durch weiches Leder, das das untere Ende einer Trichterröhre verschließt[1]). Ein anderer sehr bequemer Weg, trockenes Quecksilber zu erhalten, bei welchem es gleichzeitig einer nochmaligen Reinigung unterworfen wird, besteht darin, daß man das vorgereinigte Metall in einem sehr feinen Strahle durch eine 60—100 cm hohe Schicht einer mit Salpetersäure angesäuerten Mercuronitratlösung fließen läßt, die in beistehend gezeichnetem Apparat (Fig. 98) enthalten ist.

Fig. 98. Quecksilber-Tropfreinigung

T ist ein zu einer feinen Spitze ausgezogener Trichter, aus welchem das Quecksilber in die Röhre tritt. An diese ist unten ein dickwandiges Rohr von 1—2 mm Weite angeschmolzen und, wie die Figur zeigt, gebogen; das Quecksilber sammelt sich im unteren Teile, die Tröpfchen vereinigen sich, und das Metall fließt trocken bei *a* in demselben Maße ab, wie oben neues hinzukommt. PALMAER[2]) ersetzt den Tropftrichter durch einen eingeriebenen Stopfen mit Längsrillen[3]). Anstatt der Tropfspitze versieht man den Trichter unten auch mit einem verbreiterten Rande, über den, wie oben angegeben, ein Stück weiches Leder gebunden ist, durch welches bei genügender Druckhöhe das Quecksilber in Tröpfchen austritt. Das Leder darf natürlich nicht eintauchen. Die Erhebung von *a* ist so zu bemessen, daß die Quecksilbersäule im weiteren Teil des Rohres mindestens 2 cm hoch steht, nachdem das Ganze mit der Säure gefüllt ist. Die Röhre ist an der Stange eines Stativs befestigt, dessen Bodenplatte mit einem erhöhten Rande versehen wird, um vorbeigelaufenes Quecksilber zusammenzuhalten. Es darf nur bereits vorgereinigtes Metall eingegossen werden.

Verunreinigung mit Alkalimetall — erkennbar an der Bildung brauner Flecken beim Auftropfen auf Porzellan — wird durch Stehenlassen in flacher Schale unter etwa 20% Salzsäure bei etwa 50° beseitigt.

Um Quecksilber von Silber und Gold zu reinigen, muß man es destillieren. Hierzu dient zweckmäßig der in Fig. 99 abgebildete einfache Apparat (HULETT). Das zu reinigende Quecksilber wird aus dem Rundkolben *A* in die

[1]) Näheres vgl. MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Physik, 10. Aufl. I, S. 428.

[2]) Z. physikal. Ch. 28, 259. 1899.

[3]) Siehe auch MÜLLER-POUILLET, l. c. S. 429.

Vorlage *R* unter möglichst niedrigem Druck (Wasserluftpumpe) destilliert[1]). Um die Wärme besser auszunutzen, kann man über das Sand- oder Asbestbad, auf dem *A* steht, ein Becherglas *m* mit abgebrochenem Boden stülpen, das oben mit einer Asbestscheibe bedeckt wird. Durch das mit Schraubenquetschhahn versehene Gummirohr *E* wird in das Rohr *e*, dessen unteres kapillar ausgezogenes Ende in das Quecksilber mündet, ein langsamer Strom trockenen (Chlorcalcium, Watte) Stickstoffs oder Kohlendioxyds eingeleitet. Man normiert die Flammenhöhe so, daß die Kondensationsgrenze etwa bei *b* liegt, und kann dann etwa 200 g Quecksilber pro Stunde destillieren. Beim Destillieren beobachtet man zuweilen im Rohr *b* ein intensives, grünes Aufleuchten, besonders wenn durch stärkeres Erhitzen die Kondensationsgrenze nach unten getrieben wird.

Fig. 99. Quecksilberdestillation

HARRIES[2]) hat gute Erfolge mit mehrstündigem Durchtreiben von Luft bei 150° erzielt; bei Gegenwart von Zinn soll der Luftstrom mit Chlorwasserstoff beladen sein. Die Schlacke soll zur Gewinnung eingeschlossenen Quecksilbers mit konzentrierter Salzsäure durchgeschüttelt werden. Die Abluft darf wegen der Quecksilberdämpfe nicht direkt in das Zimmer gelangen. Überhaupt muß man beim Arbeiten mit Quecksilber sehr vorsichtig sein, da schon durch verspritzte Tröpfchen in Bodenfugen langsam eintretende, jedoch bisweilen schwere Vergiftungen verursacht werden können.

Fig. 100. Sammel-Pipette

Unreines Quecksilber sammelt man in einer Flasche mit saurer Mercuronitratlösung, deren Stöpsel gefettet ist. Verspritztes Quecksilber sammelt man mittels einer Pipette nach Fig. 100, einer „Quecksilberzange" oder, besonders aus Ecken und Fugen, einem amalgamierten Kupferstreifen.

[1]) Automatisch arbeitende Destillierapparate wurden von DORN (für Gasheizung), von VALENTINER, Z. techn. Phys. 2, 260. 1921 und ROHN (elektr. Heizung) angegeben, jene liefert R. GÖTZE, Leipzig, den letztgenannten HERAEUS, Hanau, eine andere ähnliche Einrichtung, nach GAEDE, LEYBOLD in Köln. [2]) Z. angew. Ch. 34, 359 u. 541. 1921; vgl. auch die Arbeiten von H. N. MORSE, Am. chem. J. 45, 238. 1911.

SIEBENTES KAPITEL

Druckmessungen

Druckmaße[1]. Das konventionelle Maß des Druckes, die Atmosphäre, ist das Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe bei 0° C in Meereshöhe. An seiner Stelle werden neuerdings benutzt: Kilogramm pro Quadratzentimeter, gleich 0,96786 Atmosphären, und Megabar oder 10^6 dyn/cm^2 gleich 0,98703 Atmosphären.

Manometer. Drucke in Gasen oder Flüssigkeiten werden gewöhnlich bei geringeren Beträgen durch den hydrostatischen Gegendruck hd einer geeigneten Flüssigkeit gemessen, wodurch das Verfahren auf die Bestimmung einer Länge, der Höhe h, und des spezifischen Gewichtes d der Flüssigkeit zurückgeführt ist. Die Bestimmung von d fällt fort, wenn man eine Flüssigkeit von bekannter Dichte anwendet, wie Wasser oder Quecksilber. Die erforderlichen Apparate, welche allgemein die Gestalt einer Röhre nebst kommunizierendem Gefäß haben (welches eine parallele Röhre sein kann), heißen Manometer.

Die gebräuchlichste und theoretisch einfachste Form des Manometers ist die eines zweischenkligen Rohres mit möglichst nahe nebeneinander liegenden Schenkeln. Wo es sich nur um relative Bestimmungen handelt, dient oft bequemer das Gefäßmanometer mit einem engen und einem weiten Schenkel. Diese Form kommt namentlich bei den schrägliegenden Manometern in Anwendung.

Quecksilber hat als Manometerflüssigkeit den sehr großen Vorteil, daß es Gase nicht in meßbaren Mengen adsorbiert. Da es rund fünfzehnmal so schwer ist wie Öl oder Petroleum, so dient es für größere Drucke, bis zu einigen Atmosphären. Die Oberflächenspannung ist sehr bedeutend und von Verunreinigungen sehr abhängig, so daß man für genauere Messungen die Manometerröhren nicht wohl enger als 6 oder 7 mm nehmen darf. Die Höhe des Meniskus ist veränderlich, so daß man für genaue Korrektion diese neben dem Durchmesser der Röhre bestimmen muß. Die nachstehende Tabelle für diese Korrektion ist KOHLRAUSCHS Lehrbuch der praktischen Physik entnommen. Die Zahlen müssen zu der direkt abgelesenen Höhe der Quecksilberkuppe hinzuaddiert werden. Bei beiderseits gleichem Rohrquerschnitt und gleicher Reinheit des Quecksilbers kann die Korrektur

[1] Vgl. hierzu K. SCHEEL, Z. Instr. 33, 134. 1913.

noch beiderseits verschieden sein, wenn die das Quecksilber berührenden Stoffe verschieden sind.

Ablesen von Quecksilberhöhen. Die gebräuchliche Methode, Höhenunterschiede von Quecksilbersäulen mittels des Kathetometers abzulesen, ist sehr unzweckmäßig, da durch die weite Trennung des Objektes und des Maßstabes ein übermäßig großer Einfluß der parallaktischen Fehler entsteht; dieser muß durch eine besondere Sorgfalt im Bau und in der Behandlung des Instrumentes ausgeglichen werden. Sehr viel zweckmäßiger ist die namentlich von BUNSEN eingeführte Methode, die Röhren, welche das

Kapillardepression des Quecksilbers.
Interpoliert nach MENDELEJEFF und GUTKOWSKY.

Durchmesser	Höhe des Meniskus in mm							
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
4	0,83	1,22	1,54	1,98	2,37			
5	0,47	0,65	0,86	1,19	1,45	1,80		
6	0,27	0,41	0,56	0,78	0,98	1,21	1,43	
7	0,18	0,28	0,40	0,53	0,67	0,82	0,97	1,13
8		0,20	0,29	0,38	0,46	0,56	0,65	0,77
9		0,15	0,21	0,28	0,33	0,40	0,46	0,52
10			0,15	0,20	0,25	0,29	0,33	0,37
11			0,10	0,14	0,18	0,21	0,24	0,27
12			0,07	0,10	0,13	0,15	0,18	0,19
13			0,04	0,07	0,10	0,12	0,13	0,14

Quecksilber enthalten, selbst mit einer aufgeätzten Millimeterteilung zu versehen; es genügt dann eine ganz rohe Horizontalstellung des Ablesefernrohres, um den parallaktischen Fehler auf einen unmerklich kleinen Wert zu bringen. Die Teilung wird am besten mit einem Gemenge von Zinnober, Alkohol und etwas Schellackfirnis eingerieben (vgl. Kap. 2).

Noch bequemer ist in vielen Fällen die nachstehende Methode, welche bei Gelegenheit von Dampfdruckmessungen in mehreren nebeneinanderstehenden verbundenen Röhren angewandt worden ist. Man stellt sich eine Millimeterteilung auf einem genügend langen Streifen von starkem Spiegelglas her und hängt diesen vor der Röhre mit der Quecksilbersäule derart senkrecht auf, daß die Teilung nach der Röhre zu gerichtet ist und dieselbe beinahe berührt. Handelt es sich um mehrere Röhren nebeneinander, so kann man den Spiegelglasstreifen hinlänglich breit und die Teilstriche

hinlänglich lang nehmen, um alle Ablesungen an demselben Striche machen zu können; besser aber ist es, für jede Röhre einen besonderen Maßstab zu benutzen. Um diese erforderlichenfalls aufeinander zu beziehen, stellt man in den Röhren gleichen Druck her (z. B. indem man sie alle oben öffnet) und macht entsprechende Ablesungen.

Wird mit bloßem Auge oder einer Handlupe abgelesen, so versieht man das Rohr hinten mit einem Spiegelstreifen und visiert so, daß die Quecksilberkuppe mit dem Bilde des Auges zusammenfällt; auch kann man die Teilung auf den Spiegelstreifen ätzen. Bei Verwendung von Gefäßbarometern ist der Silberbelag des Spiegelstreifens unten, wo er ins Quecksilber taucht, zu entfernen. Über Vorsichtsmaßregeln gegen Parallaxenfehler vgl. Kap. 2, S. 73.

In manchen Fällen ist die Höhe einer Quecksilbersäule über der Oberfläche des Metalls in einem größeren Gefäß (einer Quecksilberwanne) zu ermitteln. Meist werden die Wannen für solche Zwecke mit Spiegelscheiben versehen, und man visiert durch diese nach der Teilung auf der Röhre, eine Operation, deren Unbequemlichkeit jeder empfunden hat, welcher sie auszuführen versucht hat. Besser ist es daher, die planen Wände der Wanne mit einer Teilung zu versehen, die leicht auf die Teilung auf der Röhre bezogen werden kann[1]).

GAY-LUSSAC hat die Messung dadurch erleichtert, daß er eine beiderseits zugespitzte Schraube von genau bekannter Länge in ihrer an der Quecksilberwanne befestigten Mutter so lange heben oder senken läßt, bis ihre untere Spitze das Quecksilber der Wanne eben berührt, was an der Vereinigung dieser Spitze mit ihrem Spiegelbilde sehr scharf zu erkennen ist[2]). Man mißt dann mit dem Kathetometer (für dessen Anwendung dieses

[1]) Über Erhöhung der Ableseschärfe siehe THIESEN u. SCHEEL, Z. Instr. 21, 177. 1901; SCHEEL u. HEUSE, Ann. Physik (4), 29, 723. 1919 und 31, 715. 1910.

[2]) Von allen Methoden zur Markierung der Lage einer Quecksilberkuppe ist diese die schärfste und wird in mannigfacher Weise angewandt. Vgl. z. B. die Abschnitte: Barometer, Kleine Drucke. Die Erkennung der Berührung zwischen Spitze und Quecksilber kann bei Verwendung metallischer Spitzen auch auf elektrischem Wege erfolgen; vgl. z. B. RICHARDS u. MARK, Z. physikal. Ch. 43, 478. 1903. Nach MAIER, Ann. Physik 31, 423. 1910, erhält man dann zuverlässige Ablesungen, wenn innerhalb des Rohrs eine kleine Funkenentladungsstrecke eingeschaltet wird. — Über eine scharfe Ablesung mittels Spiegelung an der Hg-Oberfläche nach PRYTZ vgl. KNUDSEN, Ann. Physik (4) 33, 1435. 1919. — Eine komplizierte aber anscheinend sehr genaue Anordnung mit Schwimmer und Spiegel hat CARVER, J. Am. chem. Soc. 45, 59. 1923 angegeben. — W. EWALD beschreibt ein auf dem GAY-LUSSACschen Prinzip beruhendes Wassermanometer (Z. Instr. 47, 97. 1927).

Verfahren erfunden wurde) den Höhenunterschied zwischen der Quecksilbersäule und der oberen Schraubenspitze und hat zu diesem nur noch die bekannte Länge der Schraube zu addieren, um die Gesamthöhe der Quecksilbersäule über dem Spiegel in der Wanne zu erhalten.

Benutzt man die oben beschriebene Methode mit dem geteilten Glasstreifen, so kann man denselben in der Verlängerung seiner Mittellinie unten mit einer abwärts gerichteten Spitze versehen und ihn so befestigen, daß er eine feine Verschiebung in der Vertikalen gestattet. Im übrigen wird

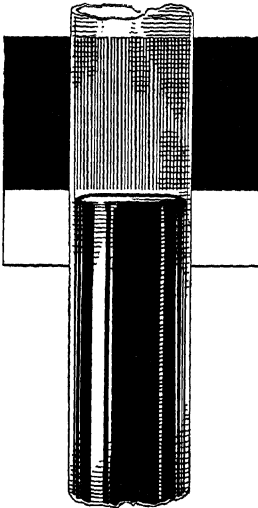



Fig. 101.
Ablesehintergrund

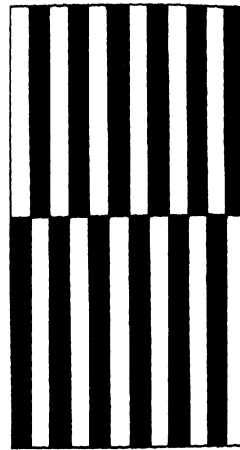



Fig. 102.
Streifenhintergrund

wie bei der GAY-LUSSACschen Schraube verfahren. Die Entfernung zwischen der Spitze und dem Anfangspunkt der Teilung wird auf der Teilmaschine bestimmt (vgl. z. B. S. 62ff).

Wegen der Spiegelung in der Quecksilberkuppe ist diese häufig schwer zu erkennen. Man bringt entweder eine Spur feinen Zinnoberpulvers auf die Kuppe (L. WINKLER), oder liest mittels eines schwarzweißen Hintergrundes nach Fig. 101 ab (BUNSEN, TRAVERS, SENTER und JAQUEROD).

Nach STILLMAN[1]) empfiehlt sich die Anwendung eines solchen Hintergrundes nach Fig. 102. Dieser eignet sich noch besser für durchsichtige Flüssigkeiten, weil infolge des Zylinderlinseneffektes am Meniskus eine Distanzveränderung der vertikalen Streifen eintritt.

[1]) J. FRANKLIN Inst. 177, 89. 1914; vgl. auch F. B. YOUNG, Phil. Mag. (6), 20, 793. 1910.

Befindet sich auf der Röhre eine eingeätzte Teilung, so ist bei sehr genauen Ablesungen auch zu beachten, daß in unmittelbarer Nähe der geätzten Striche, deren vergrößerter Querschnitt beistehend (Fig. 103) gezeichnet ist, eine Ablenkung des Lichtes durch Brechung stattfindet, welche die Ablesung fälscht. In solchen Fällen stellt man die Röhre so, daß die Teilstriche nur über das halbe Gesichtsfeld reichen, so daß man durch die unverändert gebliebenen Gebiete des Glases die Einstellung des Okularfadens im Fernrohr vornehmen kann (Fig. 104). Der entsprechende Fehler kann einige Zehntelmillimeter betragen. Der gleiche Umstand ist bei Anwendung einer vorgehängten Glasskala zu beachten.

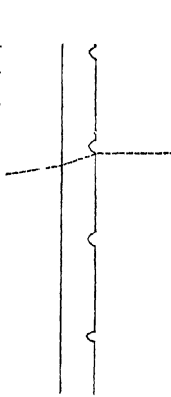



Fig. 103. Lichtablenkung am Teilstrich

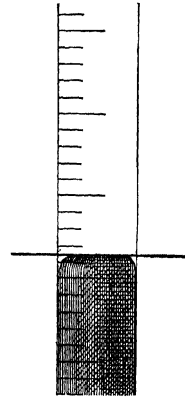



Fig. 104. Seitliche Ablesung

In allen Fällen ist streng darauf zu achten, daß die Skala genau senkrecht hängt.

Vakuummanometer. Ein Manometer, welches an die freie Luft mündet, ist den Schwankungen des Luftdruckes ausgesetzt, welche unter Umständen bedenklich ins Gewicht fallen können. Quecksilbermanometer sind hiervon unabhängig zu machen, wenn man über der drückenden Quecksilbersäule einen luftleeren Raum schafft, nur müssen sie entsprechend länger gemacht werden. Da das Auskochen solcher Röhren mit Quecksilber eine ziemlich schwierige Arbeit ist, so kann man es umgehen, indem man am oberen Ende einen Hahn anbringt, durch den man Luftblasen hinausdrängen kann. Unter dem Hahn man eine Kammer von 3—5 cm³ Inhalt gegen die übrige Röhre durch eine ziemlich enge, am besten ∼-förmige Kapillare,

Fig. 105. Quecksilberabschluß

in die nötigenfalls noch ein Glassplitter gesteckt wird, ab, und sorgt dafür, daß, nachdem bei geöffnetem Hahn die Luft durch nachdrängendes Quecksilber ausgetrieben ist, beim Senken des Quecksilbers dieses in der Kapillare abreißt, so daß in der Kammer noch genügend Quecksilber verbleibt, um einen Verschluß des Manometers gegen den Hahn zu bilden (Fig. 105). Wenn dann wegen Undichtigkeit des letzteren Luft nachdringt, so schützt das Quecksilber in der Kammer das Manometer gegen das Eindringen derselben. Ist schließlich der Überdruck so groß geworden, daß das Quecksilber in die Kapillare gedrückt wird, so ist sein Verschwinden aus der Schutzkammer ein Zeichen, daß das Manometer von neuem in der angegebenen Weise luftfrei gemacht werden muß[1]). An Stelle des Hahnes, dessen Fett das Quecksilber leicht verschmiert, kann auch ein nach unten gebogenes unter Quecksilber mündendes, barometerlanges Kapillarrohr dienen, ähnlich wie bei der TÖPLERschen Luftpumpe. Die gleiche Einrichtung kann natürlich auch für Barometer benutzt werden und ist in Verbindung mit einem solchen in Fig. 107, S. 201 abgebildet.

Eine sehr bequeme Einrichtung bei Quecksilbermanometern ist die bewegliche Verbindung beider Schenkel durch einen Gummischlauch, welche das Gebiet der Anwendbarkeit sehr erweitert. Es ist für die meisten Fälle zweckmäßig, den Schlauch recht eng, nur einige Millimeter weit, zu nehmen; er bedarf dann, wenn man ihn etwas starkwandig nimmt, bis fast zu einer Atmosphäre inneren Druckes keiner Umhüllung. Ist eine solche nötig, so dient ein Schlauch aus der Länge nach zusammengenähtem Leinenband, oder bei weiteren Röhren wohl auch ein schlauchförmiger Lampendocht. Die Röhre muß aus möglichst schwefelfreiem Kautschuk gewählt werden, da sonst das Quecksilber verschmiert wird. Nötigenfalls kann der Schlauch durch Auskochen mit Kali- oder Natronlauge schwefelfrei gemacht werden. Bei der Herstellung des Apparates hat man Sorge zu tragen, daß das Schlauchstück abwärts angebracht wird (Fig. 106), nicht horizontal, wodurch schädliche Zerrungen entstehen. Die Befestigung des übergestreiften Schlauches nebst Hülle geschieht am bequemsten mit besponnenem Kupferdraht. Gegen Zusammendrückung von außen schützt ein in den Schlauch geschobener, schraubenförmig aufgewickelter Eisendraht. Bei engen Schläuchen reicht man einfacher mit zwei nebeneinander eingeschobenen geraden Drähten aus, welche allenfalls umeinander gewunden sein mögen. Unnötig werden diese Hilfsmittel, wenn man die Schläuche hinlänglich dickwandig wählt.

[1]) Wasserdampf und andere kondensierbare Gase werden jedoch hierdurch nicht völlig entfernt.

Dem Mitreißen von Luft wirkt eine Ansatzform nach Fig. 106 entgegen. Die „Luftfalle" *a* wird anfangs und so oft nötig mit Quecksilber gefüllt.

Barometer. Eine besondere Art von Vakuummanometern stellen die Barometer dar, welche zur Messung des allgemeinen Luftdruckes dienen. Auf ihre Herstellung und Ablesunug finden die vorstehend auseinandergesetzten Punkte gleichfalls Anwendung. Im Laboratorium werden gewöhnlich Barometer verwendet, welche eine Teilung in Millimeter auf Glas tragen. Sehr häufig ist diese von der Mitte aus nach beiden Seiten hin beziffert, so daß man die untere Ablesung von oben nach unten zählen muß, während die obere von unten nach oben gerechnet wird; der Barometerstand ist dann gleich der Summe beider Ablesungen.

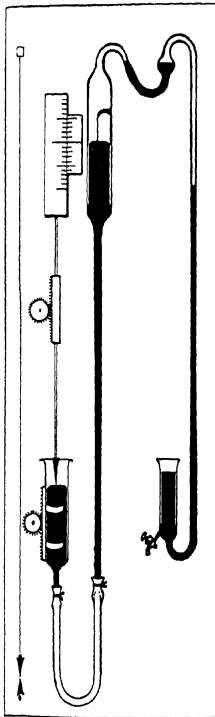
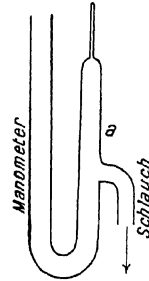



Fig. 106. Luftfalle u. Schlauch.

Von den zahlreichen Ausführungsformen[1]) ist die in Fig. 107 abgebildete sehr brauchbar. Es werden beide Menisken durch Spitzenberührung abgelesen, außerdem ist eine Vorrichtung zum Entfernen der Luft vorgesehen.

Zur Vermeidung der Parallaxe wird man mit einem kleinen, verschiebbaren Fernrohr ablesen und dabei die Zehntelmillimeter schätzen. Die Ablesung muß für die Änderungen im spezifischen Gewicht des Quecksilbers, sowie für die der Skalenlänge durch die Temperatur korrigiert werden. Für die im Zimmer vorkommenden Temperaturen ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers gleich 0,0001817 zu setzen; ist β der Ausdehnungskoeffizient des Maßstabes, und ist dieser bei 0° richtig, so ist der auf 0° reduzierte Barometerstand B_0 gleich

Fig. 107. Barometer

$$B_0 = B\,(1 - (0{,}0001817 - \beta)\,t)$$

wo B der bei t^0 abgelesene Barometerstand ist. Der Ausdehnungskoeffizient β ist für gewöhnliches Glas gleich 0,000009 bis 0,000010 zu setzen, für Messing gleich 0,00002, für Stahl gleich 0,000012.

[1]) Vgl. PRYTZ, Z. Instr. 16, 178. 1896; KOCH, Wied. Ann. 55, 391. 1895; 67, 485. 1899.

Mit einem Fehler von ± 0,1 mm kann die abzuziehende Korrektur in Millimetern für Zimmertemperaturen der folgenden Tabelle entnommen werden, unter der Voraussetzung, daß die Skala bei Zimmertemperatur richtig ist.

Temperatur in Celsiusgraden.

Abgelesene Quecksilberhöhe in mm	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
100	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
200	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
300	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4
400	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8
500	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3
600	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7
700	1,9	2,0	2,1	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	3,0	3,2
750	2,0	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,8	3,0	3,1	3,2	3,4
800	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,6

In vielen Fällen erscheint der zu messende Druck als der Unterschied des (mit dem Barometer zu bestimmenden) äußeren Luftdruckes und des Druckes einer Quecksilbersäule, welche den Raum, in welchem der Druck zu messen ist, abschließt. Alsdann gehen in das Resultat die Fehler von vier Ablesungen, je zwei an jeder der beiden Quecksilberhöhen, ein. Man kann diese Zahl auf die Hälfte einschränken, wenn man das Barometer in dasselbe Quecksilbergefäß bringt, in welchem die andere Quecksilbersäule steht. Alsdann erhält man wieder ein Vakuummanometer (S. 199).

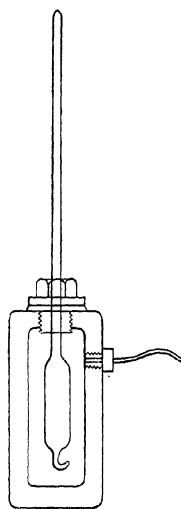



Fig. 108. Luftmanometer

Höhere Drucke. Quecksilbermanometer lassen sich ohne besondere Umständlichkeit nur bis zu einigen Atmosphären benutzen, da weiterhin die zu messenden Quecksilbersäulen eine unbequeme Höhe annehmen[1]). Um stärkere Drucke zu messen, bedient man sich entweder der Volumänderung der Gase[2]) oder der Formänderung elastischer Hohlkörper.

Luftmanomter für höhere Drucke haben im allgemeinen die in Fig. 108 angegebene Form. Das

[1]) Durch Übertragung des Druckes von einem Manometer zu einem zweiten, von diesem zu einem dritten usw. mittels Wasser- oder Luftsäulen kann man diese Schwierigkeit umgehen. Vgl. THIESEN, Z. Instr. **1**, 114. 1881; KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden **50**. 1900.

[2]) Über derartige Manometer siehe auch KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden **44**, 1899; LUSSANA, N. Cim. (4) **12**, 237. 1901.

Manometer besteht aus einer geteilten, starkwandigen Glasröhre, an welche ein weiteres Gefäß angeschlossen ist, das unten in ein gekrümmtes Ansatzstück ausläuft. Der untere Teil dieses Glasapparates wird mittels einer übergekitteten Schraube in einen eisernen, mit Quecksilber gefüllten Zylinder gesetzt, von dem eine stählerne Kapillare zu den Apparaten weiterführt, deren Druck gemessen werden soll.

Um das Manometer instand zu setzen, kalibriert man zunächst die Röhre, bestimmt dann durch Auswägen mit Quecksilber das Volum des weiten Gefäßes im Verhältnis zu dem eines Skalenteiles und füllt das Manometer mit trockenem Wasserstoff. Bei allen diesen Arbeiten ist das oben zu einer Spitze ausgezogene Manometer offen. Es wird dann zugeschmolzen und gleichzeitig mit seinem unteren Teil in das Quecksilber des eisernen Gefäßes gesetzt, wobei man den Barometer- und Thermometerstand notiert. Nach dem sorgfältigen Verschrauben ist das Manometer gebrauchsfertig.

Je nach dem Druckgebiet, in welchem Messungen gemacht werden sollen, hat man das Verhältnis zwischen dem Volum der Röhre und dem des Gefäßes zu wählen.

Zur Füllung des Manometers dient trockener Wasserstoff, dessen Volumverhältnisse genau untersucht worden sind. Man berechnet aus der Ablesung des Quecksilbers im Manometer das Volum v, auf welches das Gesamtvolum V des Wasserstoffs zusammengepreßt ist; das Verhältnis beider gäbe den Druck in Einheiten des beim Zuschmelzen des Manometers herrschenden Druckes B, falls das BOYLEsche Gesetz gültig wäre. Wir hätten demnach $p = \frac{VB}{v}$, wo p in gleichem Maße (z. B. cm Quecksilber) erscheint, in dem gemessen ist.

Wegen der Abweichung der Gase vom BOYLEschen Gesetz ist noch eine Korrektur anzubringen, welche beim Wasserstoff eine besonders einfache Gestalt annimmt. Für dieses Gas gilt nämlich in großer Annäherung die Gleichung $p(v-b) = BV$, wo b eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist. Reduziert man das Anfangsvolum V auf den Druck von 76 cm Quecksilber und nennt dieses Volum V_0, so gilt, wenn der Druck in Atmosphären (gleich 76 cm Quecksilber) gemessen wird, für die Berechnung des Druckes p aus dem gemessenen Volum v die Formel

$$p = \frac{1}{\frac{v}{V_0} - 0{,}00069} \text{ Atmosphären.}$$

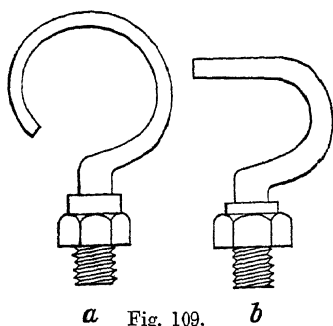
Vorausgesetzt ist, daß die Messung bei derselben Temperatur geschieht, wie die Bestimmungen von V_0.

Was den Einfluß der Temperatur anlangt, so ist er ziemlich verwickelt, und es ist daher am besten, immer bei derselben Temperatur (z. B. 20°) zu arbeiten, bei welcher das Manometer hergestellt worden ist. Es ist dies um so leichter zu erreichen, als man jedenfalls für einigermaßen genaue Messungen das Manometer mit einem Wassermantel umgeben wird, um seine Temperatur konstant zu halten und sicher bestimmen zu können.

Bei der Berechnung des durch die Kapillarröhre übertragenen Druckes hat man darauf Rücksicht zu nehmen, daß in dem Manometer das Quecksilber höher steht als im eisernen Zylinder, und dessen hydrostatischen Druck hinzuzufügen.

Manometer, welche auf der Widerstandsänderung von Quecksilber (oder festen Metallen) und Elektrolytlösungen beruhen, eignen sich wegen der Kleinheit des Effektes (0,003% pro Atmosphäre) nur für Hochdruckmessungen[1]).

a Fig. 109. *b*
Bourden-Manometer

Federmanometer. Viel bequemer im Gebrauch, aber auch weniger genau[2]) als die Gasmanometer sind die auf elastischer Formänderung beruhenden Federmanometer. Es sind dies ring- oder halbkreisförmig gestaltete Hohlkörper aus elastischem Metall: a) aus Neusilber für geringere, b) aus Stahl für starke Drucke (Fig. 109). Wird auf das Innere solcher Körper (das am besten mit Paraffinöl gefüllt ist, damit der Eintritt ätzender Gase vermieden wird) ein Druck ausgeübt, so strecken sie sich und das freie Ende macht eine Bewegung, welche dem Druck annähernd proportional ist. Gewöhnlich wird diese Bewegung durch Zahn und Trieb auf einen Zeiger übertragen, dessen toter Gang durch eine kleine Gegenfeder aufgehoben wird.

[1]) Näheres bei Barus, de Forest Palmer, Lafay, Bridgman, zit. bei Jaeger und v. Steinwehr, Z. Physik **9**, 201. 1922 und E. Biron, Ref. Ann. Physik, Beibl. **35**, 746. 1911; sowie betr. Manganin bei Bridgman, Pr. Am. Acad. **47**, 321. 1911; Biron, Ref. Ann. Physik, Beibl. **37**, 15. 1913. Ein auf ein Rohr gewickelter Draht ändert nach Lindeck (Z. Instr. 28, 229. 1908) seinen Widerstand bei innerem Überdruck im Rohr proportional diesem Drucke. Hierauf kann man evtl. ein Hochdruckmanometer begründen.

[2]) Über die Messung kleiner Drucke nach diesem Prinzip unter Verwendung von elastischen Metallblechen vgl. Dieterici, Wied. Ann. **68**, 858. 1899, wo sich auch Hinweise auf ältere Arbeiten von Kohlrausch, Kirchhoff, Röntgen und Wien finden. Vgl. auch Scheel u. Heuse, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **11**, 1. 1909. Verwendung einer Quarzmembran bei Stock u. Gibson, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3527. 1912 und bei Smith u. Taylor, J. Am. chem. Soc. **46**, 1393. 1924.

Diese zwar bequeme, aber ziemlich grobe Ablesung kann im Laboratorium durch Anwendung eines längeren Zeigers ersetzt werden, dessen Stellung zu einer festen Skala mit beliebiger Genauigkeit mittels Lupe oder Mikroskop bestimmt werden kann. Oder man befestigt am Zeiger eine kleine Skala und liest deren Lage zum Kreuzfaden im Okular des Mikroskopes ab; wird an Stelle des Kreuzfadens ein Mikrometer im Okular verwendet, so kann die Genauigkeit noch weiter gesteigert werden.

Weniger bequem wegen der Notwendigkeit eines sehr festen Aufbaues, aber wohl doch empfindlicher, ist die Ablesung mit Fernrohr und Skala, indem man am freien Ende des Manometers einen Spiegel befestigt und dessen Lagenänderungen in der Weise abliest, daß man das Spiegelbild einer entfernt aufgestellten Skala mit dem Fernrohr beobachtet. Zur Kontrolle der gegenseitigen Lage von Spiegel und Skala befestigt man am Körper des Instruments einen festen Spiegel neben dem beweglichen.

Fig. 110. Kolbenmanometer

Im allgemeinen ist es nicht zweckmäßig, die Genauigkeit in der Ablesung der Federmanometer sehr weit zu treiben. Infolge der elastischen Nachwirkung kommt die Feder, nachdem sie einen Druck erfahren hat, nach der Aufhebung des Druckes nur sehr langsam auf ihren Anfangspunkt zurück. Hierdurch wird in die Ablesungen eine Unsicherheit gebracht, welche eine weitergehende Genauigkeit illusorisch macht. Für jedes Federmanometer muß die Beziehung zwischen Ablesung und Druck experimentell ermittelt werden. Man benutzt dazu hydrostatische oder Gasmanometer und bestimmt eine hinreichend große Anzahl Punkte, um die zwischen ihnen liegenden Werte graphisch oder rechnerisch interpolieren zu können. Bei dieser Gelegenheit erfährt man auch, indem man die Bestimmungen einmal bei steigenden, das andere Mal bei abnehmenden Drucken ausführt, den Betrag der elastischen Nachwirkung[1]).

Kolbenmanometer. Nach dem Prinzip der hydraulischen Presse kann man für hohe Drucke sehr brauchbare Manometer herstellen, welche den Druck in Gewichtseinheiten zu bestimmen gestatten. Ein solches Manometer (Fig. 110) besteht aus einem sorgfältig abgedrehten Zylinder, welcher gut passend

[1]) Über diese Korrektur vgl. BENNEWITZ, Physikal. Z. 22, 329. 1921. Registrierende Federmanometer für Explosionsdruckmessungen bei PIER, Z. physikal. Ch. 62, 385. 1908; BJERRUM, ebenda 79, 513. 1912; 81, 281. 1912. — Eine auf Anwendung von Elektronenröhren (vgl. Kap. 17) beruhende, für Explosionsmessungen geeignete Anordnung bei ALLSOP, Safety in Mines Research Board Nr. 16, 1925.

in die Bohrung eines Hohlkörpers eingeschliffen ist, der auf einem Dreifuß mit Stellschrauben angebracht ist. Der Zylinder trägt an seinem oberen Ende eine kreisförmige Platte, auf welche die Gewichte gelegt werden. Man füllt den Hohlkörper mit schwer flüssigem Öl (flüssigem Paraffin oder schwerem Maschinenschmieröl), setzt den Zylinder mit seiner Platte ein und belastet letztere bis zu dem beabsichtigten Betrage. Die Belastung muß sorgfältig zentriert werden, so daß ihr Schwerpunkt in die senkrecht stehende Achse des Zylinders fällt. Um dies zu erleichtern, ist es zweckmäßig, die Platte mit eingedrehten Kreisen zu versehen. Die richtige Lage der Belastung erkennt man daran, daß der Zylinder um seine Achse frei drehbar wird und in keiner Weise klemmt. Dann führt man den Druck mittels der kupfernen oder stählernen Kapillare k zu, wobei man den Stempel von Zeit zu Zeit ein wenig um seine Achse hin und her dreht, um etwaige Reibungswiderstände zu überwinden. In dem Augenblick, wo der dem Gewicht entsprechende Druck erreicht ist, wird der Zylinder gehoben und führt gewöhnlich eine kleine Drehbewegung aus.

Der Druck p wird in Atmosphären nach der Formel

$$1033\,q$$

berechnet, wo g das Gewicht (Zylinder, Platte und Auflagegewicht) in Grammen, q der Querschnitt πr^2 (r = der Halbmesser des Zylinders) in Zentimetern ist und 1033 das Gewicht in g darstellt, welches auf 1 cm² wirkend den Druck einer Atmosphäre ergibt. Auf die Änderung dieser Größe mit der Schwerekonstante wird in den seltensten Fällen Rücksicht zu nehmen sein.

Ein Präzisionsinstrument dieser Art für sehr hohe Drucke ist die STÜCKRATHsche Druckwaage[1]).

Glas- und Quarzfedermanometer. Federmanometer sind neuerdings auch aus Glas hergestellt worden[2]). Sie haben den großen Vorzug, daß sie chemisch indifferent sind und sich direkt mit dem übrigen Apparat verschmelzen lassen. Wegen der elastischen Nachwirkungen des Glases[3]) ist es vorteil-

---

[1]) Vgl. MEISSNER, Z. Instr. **30**, 137. 1910; WIEBE, ebenda **30**, 205. 1910; DIMMER, ebenda **35**, 245. 1915; HOLBORN u. BAUMANN, Ann. Physik (4) **31**, 945. 1925. Über Eichung mittels bekannter Kompressibilitäten vgl. z. B. AMAGAT, Ann. Chim. et Physique (6) **29**, 77 und 505. 1893 und TAMMANN, Wied. Ann. **68**, 553. 1899; RICHARDS, Z. physikal. Ch. **61**, 77. 1908. COHEN u. MOESVELD, Z. physikal. Ch. **93**, 421. 1919. — MICHELS, Ann. Physik (4) **73**, 577. 1924.

[2]) E. LADENBURG u. LEHMANN, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **8**, 20. 1906.

[3]) Quarzapparate zeigen diese Erscheinung nicht und sind zudem bis zu höheren Temperaturen verwendbar. JOHNSON, Z. physikal. Ch. **61**, 457. 1908;

hafter, sie nicht zu direkten Druckmessungen, sondern als Nullinstrumente[1]) („Zwischenmanometer") zu benutzen. Fig. 111 zeigt eine Ausführungsform, bei der die Glasspirale in ein weiteres Gefäß eingeschlossen ist, in dem der Druck verändert und mittels eines Quecksilbermanometers gemessen werden kann. Die Ablesung erfolgt mittels Spiegel und Skala. Der Nullpunkt der Spirale ändert sich mit der Temperatur (linear) und muß kontrolliert werden. Die Empfindlichkeit wächst mit der Zahl und Krümmung der Windungen, mit der Abweichung des Querschnitts von der Kreisform und mit der Dünnheit der Wände. JOHNSON konnte 1 mm Hg, BODENSTEIN noch geringere Druckänderungen sicher konstatieren. Wird der Apparat zu direkten Messungen benutzt, so kann man bis zu sehr hohen Drucken gehen[2]), natürlich unter Verringerung der absoluten Empfindlichkeit.

Fig. 111. Spiralmanometer

Kleine Drucke. Für die genaue Messung von Drucken unterhalb etwa 0,1 Atmosphäre ist Quecksilber zu schwer. Man benutzt dann Wasser — jedoch zur Verbesserung der Benetzung des Glases mit geringen Zusätzen von Alkali oder Wasserglas — Öl oder andere organische Flüssigkeiten von kleinem Dampfdrucke und geringer Viskosität. Sehr geeignet ist Nonylsäure ($d = 1{,}12$), auch Tetralin [$d = 0{,}984\,(1 - 0{,}00076\,t)$], das aber an der Luft langsam verharzt und nur in geschlossenen Manometern gebraucht werden soll, ferner Monobromnaphthalin [$d = 1{,}52\,(1 - 0{,}0015\,(t - 15))$], Petroleum [$d = 0{,}847\,(1 - 0{,}0009\,t)$], Olivenöl [$d = 0{,}97\,(1 - 0{,}00068\,t)$].

Z. Elektrochem. **14**, 544. 1908; BODENSTEIN u. STARCK, ebenda **16**, 961. 1910; BODENSTEIN u. KATAYAMA, ebenda **15**, 244. 1909; BODENSTEIN u. DUX, ebenda **19**, 836. 1913; PREUNER, Z. physikal. Ch. **68**, 129. 1909; **81**, 129. 1912. Über andere Membranmanometer vgl. die Zitate auf S. 204 u. folg. Anm.). Eine Form mit Anzeige durch elektrischen Kontakt bei F. DANIELS, J. Am. chem. Soc. **50**, 1109. 1928. Daselbst auch Literaturangaben. Eine andere aus hintereinandergeschalteten Quarzdosen mit Zeigerablesung oder photographischer Aufzeichnung bei H. B. v. RAUTENFELD, Diss. Leipzig 1916.

[1]) JOHNSON, l. c. Über andere Zwischenmanometer vgl. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **23**, 111. 1917; DOLEZALEK u. SCHULZE, Z. physikal. Ch. **98**, 395. 1921; DRUCKER u. WEISSBACH, ebenda **117**, 221. 1925. — Zwischenmanometer sind bei Dampfdruckmessungen anzuwenden, wenn die Versuchstemperatur über der des Zimmers liegt, und werden mit in das Bad gebracht.

[2]) BODENSTEIN.

Die Wahl der Substanz hängt oft davon ab, ob lösliche Gase mit ihr in Berührung kommen, da die meisten organischen Flüssigkeiten Gase leicht aufnehmen.

Der Empfindlichkeitserhöhung entspricht notwendig Herabsetzung des Meßbereiches, da man die Rohrlängen nicht wohl im Verhältnisse der spezifischen Volumina vergrößern kann. Vorteilhaft ist darum bisweilen die Anwendung einer Substanz von mittlerer Schwere, z. B. wäßrige Lösung von Kaliumquecksilberjodid[1]).

HUYGENS-Manometer. Darf der Versuchsraum nur mit Quecksilber abgesperrt werden, so kann man nach HUYGENS[2]) ein Ölmanometer mit einem Quecksilbermanometer nach Fig. 112 kombinieren. Einer Druckänderung von Δp mm Quecksilber entspricht eine Niveauänderung Δh des Öls im engeren Rohr, die nach folgender Formel von den spezifischen Gewichten des Öls (δ_{Oel}) und des Quecksilbers (δ_{Hg}), sowie den Querschnitten abhängt.

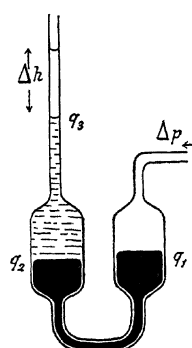



Fig. 112.
HUYGENS-Manometer

q_1.

Wenn $\frac{q_2}{q_1}$ nicht größer als 1, $\frac{q_3}{q_2}$ = etwa 0,01 (also Radienverhältnis 1:10) und das Verhältnis der spezifischen Gewichte zu 0,065 angenommen wird, so ist die Empfindlichkeit des Manometers etwa gleich der eines Wassermanometers geworden. Eine weitere Verkleinerung des Querschnittsverhältnisses $q_3 : q_2$ hat nur geringen Einfluß. Der Faktor von Δh wird empirisch durch Vergleich mit einem bekannten Druck ermittelt.

Die Empfindlichkeit der Manometer in bezug auf die Längenablesung läßt sich weitgehend steigern, wenn man die Röhre statt senkrecht in schräger Lage anordnet.

Sehr kleine Drucke und Druckunterschiede. Der einfachste Apparat ist die TÖPLERsche Libelle[2]), die im wesentlichen aus einem gleichschenkeligen Manometer mit nahezu horizontalen Schenkeln besteht. Als Füllung dient nur für besondere Zwecke Quecksilber, sonst Petroleum oder am besten Xylol. Die Länge der Flüssigkeitssäule beträgt 20—30 cm. Die Verschiebung wird (wegen des „Nachlaufens") nicht direkt abgelesen, sondern durch

[1]) Über schwere Flüssigkeiten vgl. Kap. 8, S. 244.

[2]) A. TÖPLER, Wied. Ann. 56, 609. 1895. Eine wohl unzweckmäßig komplizierte Form bei PANNELL, Ref. Z. Instr. 34, 333. 1914.

die Neigung des Trägers mittels einer geteilten Mikrometerschraube kompensiert. Der Druckunterschied ist proportional der Neigung. Der Faktor zur Reduktion der Mikrometerdrehungen auf Drucke wird empirisch bestimmt. Fig. 113 zeigt die Anordnung des Apparates.

Von Lord Rayleigh[1]) ist das gewöhnliche zweischenkelige Quecksilbermanometer ebenfalls mit einer Vorrichtung zur meßbaren Neigung versehen worden, was im Verein mit Spitzenablesung (S. 197) die Genauigkeit ganz erheblich vergrößert; es können ebenso, wie bei der Töplerschen Libelle, noch Druckunterschiede von weniger als 0,001 mm Hg gemessen werden.

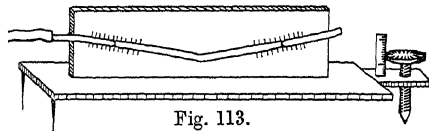



Fig. 113.
Töplersche Libelle

Alle diese Apparate, wie die folgenden, lassen sich auch zur Messung kleiner absoluter Drucke benutzen, wenn der eine Schenkel an ein vollkommenes Vakuum angeschlossen ist (über dessen Herstellung siehe Kap. 8).

Große Empfindlichkeit eines U-förmigen Manometers kann man erzielen, wenn man nicht die Höhenverschiebung, sondern das durch den Überdruck vertriebene Flüssigkeitsvolum bestimmt. Dies läßt sich erreichen, wenn man zwischen die beiden Schenkel ein horizontales, verhältnismäßig enges Rohr einschaltet und in diesem eine als Index dienende Gasblase anbringt. Dann wird die Vertreibung eines kleinen Volums aus dem einen Schenkel, die einer geringen Niveausenkung entspricht, in dem engen Rohr eine große Verschiebung des Index bewirken, die man an einer Längenskala ablesen kann.

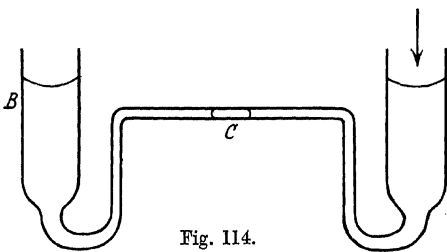



Fig. 114.
Manometer nach A. Henry

Auf diesem Prinzip, welches dem der Töplerschen Libelle verwandt ist, beruht das Manometer von A. Henry[2]), welches in der Fig. 114 skizziert ist. Die Flüssigkeit in A empfängt einen Überdruck und bei dem Eintritt des entsprechenden Volums in das Kapillarrohr

[1]) Z. physikal. Ch. **37**, 113. 1901; **41**, 72. 1902; vgl. auch Smits, ebenda **51**, 33. 1905; Richards u. Mark, ebenda **43**, 478. 1903; E. Hering, Ann. Physik (4), **21**, 319. 1906; Frazer u. Lovelace, Z. physikal. Ch. **89**, 154. 1914; Scheel u. Heuse, Z. Instr. **29**, 344. 1909. Die letztgenannten Autoren gaben noch andere sehr empfindliche Instrumente an (Z. Instr. **29**, 14. 1909, und **30**, 45. 1910).

[2]) C. r. **155**, 1078. 1912. — J. Physique Rad. **3**, 652. 1913.

wird die Luftblase[1]) C nach B hin verschoben. Bei bestimmter Manometerflüssigkeit und Temperatur und vollkommen horizontaler Lage des Kapillarrohrs hängt die Empfindlichkeit nur vom Verhältnis der beiden Röhrenquerschnitte ab. Das Instrument ist also als ein horizontales Differentialmanometer aufzufassen (vgl. unten).

Fig. 115. Manometer nach SMITS

Nahe verwandt ist das vertikal arbeitende Manometer von SMITS[2]) (Fig. 115). Die Biegung des langen Rohres ist mit wasserhaltigem Anilin ($d_a = 1{,}03$) gefüllt, darüber liegt anilingesättigtes Wasser, das spurenweise alkalisch ist, und über diesem zum Schutz gegen Verdampfung beiderseits je eine Schicht Erdnußöl. Wenn in A ein Überdruck gegen B herrscht, so verschieben sich die Meniskusgrenzen im Rohr nach Maßgabe des Querschnittverhältnisses m und der Dichte n von Wasser (d_w) und Anilin (d_a). Der Empfindlichkeitsfaktor ist

$$\frac{1}{d_a + d_w\left(\frac{1}{m} - 1\right)}$$

für $m = \infty$ also, da $d_a - d_w = 0{,}03$, etwa gleich 34, d. h. 1 mm Wasserüberdruck (= 0,075 mm Hg) in A ergibt 34 mm Ausschlag[3]). Praktisch kann leicht $m \geqq 200$ gemacht werden, was mit dem Grenzfalle fast identisch ist. Dieses Instrument bedarf konstanter Temperatur, da die Ausdehnungskoeffizienten von Wasser und Anilin merklich verschieden sind (1° entspricht etwa 2% der Empfindlichkeit).

Fig. 116.

Weiterhin ist ein zuverlässiges und bequemes Instrument das **horizontale** HUYGENS-**Manometer**[4]) nach Fig. 116.

---

[1]) Für Quecksilber benutze man nicht Luft, sondern eine Flüssigkeit, z. B. ein leichtflüssiges Öl oder eine sehr verdünnte, wässerige Lösung von Wasserglas oder guter Seife.

[2]) Z. physikal. Ch. **39**, 385. 1902.

[3]) Die Empfindlichkeit hängt also wesentlich von $d_a - d_w$ ab. Noch größer würde sie bei Stoffen von etwas geringerer Dichte als Anilin sein, z. B. Anisol. Man kann die Dichten auch durch Zusätze einander nähern, z. B. eine 2% Lösung von Natriumcarbonat statt Wasser nehmen oder dem Anilin etwas Benzol zusetzen.

[4]) DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, Z. physikal. Ch. **90**, 513. 1915.

Die beiden zylindrischen Gefäße A und B von gleicher Form haben einen Durchmesser von 2 bis 3 cm, das horizontale — besser ganz schwach nach oben gerichtete — möglichst krümmungsfreie Kapillarrohr C von etwa 1,5 mm. A und B sind etwa zur Hälfte mit reinem trockenem Quecksilber gefüllt, in B liegt darüber bis zum Anfang von C luftfreie Nonylsäure (oder auch eine andere leicht bewegliche Flüssigkeit von kleinem Dampfdruck). Man evakuiert dann durch den Ansatz D, von wo eine Nebenleitung nach A führt, und schmilzt bei D ab. Das Instrument wird dann auf einem nivellierbaren Stativ (etwa wie Fig. 113) möglichst erschütterungsfrei befestigt und hinter oder unter C eine Millimeterskala gelegt. A und B taucht man in ein Wasserbad von konstanter (Zimmer-)Temperatur[1]. Bei den gewählten Dimensionen und völlig horizontaler Lage von C würde 1 mm Druckdifferenz zwischen A und B ungefähr 400 bis 700 mm Ausschlag in C bewirken, bei Neigung des Schenkels C von 10° demnach einige Prozent weniger, es kann also 0,1 mm Hg noch mit einer Genauigkeit von 2% gemessen werden. (Für geringere Genauigkeit und größeren Meßbereich wählt man A und B entsprechend enger.) Die Eichung erfolgt mittels eines Ölmanometers oder eines kleinen, seinerseits geeichten McLEOD-Instrumentes (siehe unten). Beim Nichtgebrauche hält man am besten A gegen den Luftdruck abgeschlossen.

Ein auf der Reibung der Luft in engen Räumen beruhendes Reibungsmanometer für kleine Drucke hat LANGMUIR[2] angegeben. Es ist wie bei dem Apparat von KUNDT und WARBURG für die Messung von Gasreibungskoeffizienten eine horizontale Scheibe dicht über einer anderen Scheibe drehbar aufgehängt (vgl. Fig. 226, S. 314). Die untere Scheibe wird magnetisch gedreht und nimmt die obere nach Maßgabe des Gasdrucks mit. Die Torsion des Aufhängefadens wird gemessen.

Zu einfacherer Konstruktion führt die Verwendung der Reibungsdämpfung bei dem Manometer von HABER und KERSCHBAUM[3], bei welchem die Amplitudenabnahme eines schwingenden Quarzfadens beobachtet wird. Es eignet sich für sehr kleine Drucke, besonders von stark reaktionsfähigen Gasen, die nicht mit Metallen zusammentreffen dürfen.

In seiner ursprünglichen Form besteht dieses aus einem geschlossenen mit Ansatzrohr S versehenen Glas- oder Quarzrohr K, in dem ein dünner

[1] 1° Temperaturänderung würde, wenn in B etwa 10 cm³ Nonylsäure vorhanden sind, in C einen Ausschlag von etwa 6 mm bewirken. Die Temperatur muß also bei diesen Apparatabmessungen auf wenigstens 0,05° konstant sein.

[2] Physic. Rev. 1 (2), 1, 337. 1913; vgl. auch WERTENSTEIN, J. Physique Rad. (6) 4, 281. 1923.

[3] Z. Elektrochem. 20, 296 (1914).

Quarzfaden F (0,001—0,01 mm dick) von 5—10 cm Länge angeschmolzen ist (Fig. 117)[1]. Stößt man leicht an das Gefäß, so schwingt der Faden längere Zeit mit langsam abnehmender Amplitude A, was mittels Mikroskop beobachtet werden kann. Die Dämpfung D innerhalb einer mit der Stoppuhr gemessenen Zeit z

hängt vom Gasdruck ab und ergibt für verschiedene bekannte Drucke die Eichkurve des Instrumentes.

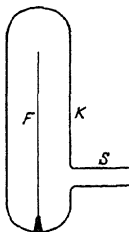



Fig. 117. Schwingungsmanometer, unifilar

Den unbekannten Druck findet man dann nach

$$D - a$$

wo a nur von den Fadendimensionen, b von der Gefäßform abhängt, p den Druck und M das Molekulargewicht des untersuchten Gases bedeuten. a und b hängen merklich von der Temperatur ab, es gilt deshalb für jede Temperatur eine andere Eichkurve. Oberhalb 0,01 mm wird die Beziehung zwischen D und p wesentlich verwickelter; man benutzt darum das Instrument nur bei kleineren Drucken.

Ein Nachteil dieser einfachen Form besteht darin, daß die Schwingungen des Fadens oft nicht nur in einer Ebene erfolgen. Dann gilt die obenstehende Formel nicht genau. Man hat darum eine bifilare Form gebaut, welche in Fig. 118 dargestellt ist[2]). Die beiden zusammen schwingenden Fäden sind unten durch eine Spitze verbunden und schwingen innerhalb des Schutzringes, der zugleich einige Marken trägt, was die Beobachtung sehr erleichtert.

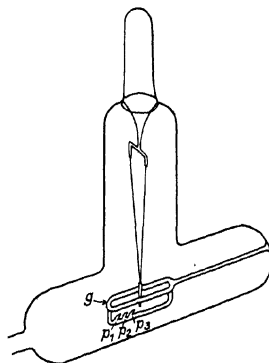



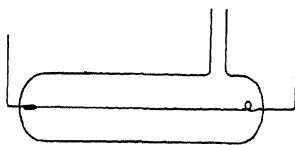
Fig. 118. Schwingungsmanometer, bifilar

v. PIRANI[3]) hat die Wärmeleitfähigkeit der Gase für Druckmessungen benutzt. In einem Rohr R, Fig. 119, ist ein dünner Draht (WOLLASTONdraht)

[1]) Der Faden kann stehend oder hängend benutzt werden.

[2]) A. S. COOLIDGE, J. Am. chem. Soc. 45, 1637. 1923; vgl. auch E. BRÜCHE, Physikal. Z. 28, 717. 1925. — Über eine Form mit elektromagnetischem Antrieb vgl. D. H. SCOTT, Phil. Mag. (7) 47, 32, 1929. E. B. KING, Pr. physic. Soc. London 22, 80. 1925.

[3]) Verh. Dtsch. physikal. Ges. 8, 686. 1906. HALE, Trans. Am. elektrochem. Soc. 20, 243. 1911. — Vgl. ferner ROHN, Z. Elektrochem. 20, 539. 1914; DAUDT, Z. physikal. Ch. 106, 258.

ausgespannt, ein Seitenansatz führt zu dem Rezipienten. Der Draht wird als ein Zweig einer Wheatstonebrücke (vgl. Kap. 14, S. 506) geschaltet und diese in Kompensationsstellung gebracht. Heizt man ihn durch elektrischen Strom — dies geschieht sehr einfach dadurch, daß man den Meßstrom nicht schwach nimmt, wie sonst bei der Wheatstoneanordnung, sondern so stark, daß er den Draht merklich erwärmt, jedoch immer noch so schwach, daß die anderen Zweige nicht ihren Widerstand ändern — so wird das den Draht umgebende Gas je nach seinem Druck durch Leitung dessen Temperatur und damit den Widerstand wieder herabsetzen. Der Ausschlag des Galvanometers hängt also vom Druck ab, und zwar sinkt bei demselben Gase der Widerstand des Drahtes ungefähr umgekehrt proportional dem Drucke, wenn dieser klein ist. Man benutzt jedoch das Instrument meist bei etwas höheren Drucken, wo die Widerstandsabhängigkeit sich der quadratischen Form nähert, jedenfalls nicht mehr rein linear ist. Der Draht darf nur schwach erwärmt werden, weil sonst die Gefäßwände nicht dauernd die konstante Außentemperatur behalten und auch die mit der 4. Potenz der Temperatur wachsenden Strahlungsverluste merklichen Einfluß gewinnen.

Wärmeleitungsmanometer

Zweckmäßig ist es, den Draht an einer Spannfeder zu befestigen (in der Figur angedeutet). Es muß für alle vergleichbaren Messungen mit derselben Stromstärke geheizt werden. Statt des Drahtes hat man auch eine dünnwandige mit Quecksilber gefüllte Glaskapillare verwendet[1]). Dies ist weniger günstig und nur dann zu empfehlen, wenn korrodierende Gase anwesend sind.

Mittels Anwendung von zwei Röhren läßt sich die Anordnung für Differentialmessungen einrichten[2]).

Die Meßempfindlichkeit reicht bis 10^{-7} mm Hg; oberhalb 1 mm sind andere Manometer vorzuziehen.

Den Glühfaden kann man auch durch ein geheiztes Thermoelement ersetzen.

1923; E. RUMPF, Z. techn. Physik 7, 224. 1926; T. SHIRAI, ref. Chem. Ztrblt. **1926**, II, 2090; N. CAMPBELL, Pr. physic. Soc. **33**, 287. 1921. — Über Kombination mit dem McLEOD-Manometer vgl. PFUND, Physic. Rev. 18, 78. 1921; R. E. BURK, J. physical Chem. **31**, 591, 1927; sowie HABER u. KERSCHBAUM l. c.

1) ROLLEFSON, J. Am. chem. Soc., **51**, 804, 1929.

2) L. F. STANLEY, Pr. physic. Soc. **41**, 194. 1929.

Die Temperatur kann auch an einem Thermoelement (vgl. Kap. 19) gemessen werden, dem die Wärme vom Heizdraht aus durch das Gas zugebracht wird, oder das an ihm direkt als Thermokreuz (vgl. S. 487) befestigt ist[1]).

Für sehr kleine Drucke eignet sich das Ionisationsmanometer[2]). Es besteht aus einer Elektronenröhre (vgl. Kap. 17) in der Schaltung der Fig. 120. Am Gitter liegt eine hohe positive Spannung G, an der Anode eine kleinere negative Spannung A. Wenn nicht Glimmentladung oder Sättigung des Ionenstromes eintritt (etwa bei kleinen Drucken und sehr starken Strömen), so ist der in der Röhre herrschende Druck p proportional dem Verhältnis der Gitterstromstärke J_G zur Anodenstromstärke J_A.

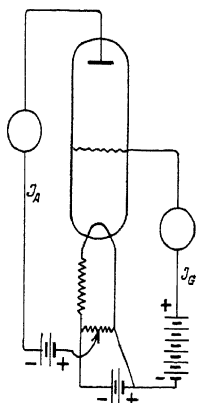



Fig. 120. Ionisationsmanometer

$$p = P \cdot \frac{J_G}{J_A}.$$

Die Proportionalitätskonstante P hängt von der Röhre, den angelegten Spannungen und dem Gase ab. Man eicht am besten auf relative Messung. Das Instrument erlaubt 10^{-8} mm Hg zu bestimmen.

Wichtig und viel im Gebrauch ist das McLEOD-Manometer. Es eignet sich für Drucke bis etwa 10^{-6} mm abwärts und beruht auf dem Kompressionsgesetz der idealen Gase. Wird ein Raum von bekanntem Volumen v_1 mit Gas von geringem Drucke gefüllt und dann dieses auf einen viel kleineren, ebenfalls bekannten Raum v_2 zusammengedrückt, so ergibt sich der unbekannte Anfangsdruck p_1 aus dem meßbaren, v_2 entsprechenden, Enddrucke als $p_1 = \frac{v_2}{v_1}\cdot$ Auf Grund dieses Prinzips sind verschiedene Formen konstruiert worden. Fig. 121 zeigt eine zweckmäßige Anordnung[3]). Die Kugel A setzt sich nach oben in das mit Millimeterskala versehene Rohr B_1, dann in das wesentlich engere Rohr C_1 fort, unten schließt sich bei

…s, l. c. Ein fertiges Instrument nach diesem Prinzip liefert HERAEUS in Hanau. — Vgl. auch H. SCHMIDT, Z. techn. Physik 7, 518. 1926.

[2]) H. RUKOP u. J. HAUSSER-GANSWINDT 1920. Vgl. H. SIMON, Z. techn. Physik 5, 221. 1924; dort auch Literaturangaben; ferner F. E. POINDEXTER, Physic. Rev. 26, 859. 1925.

[3]) DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, Z. physikal. Ch. 90, 513. 1915. Diese Form eignet sich auch für Dampfdruckmessungen. Andere übliche Ausführungen sind z. T. etwas einfacher. Vgl. REIFF, Z. Instr. 34, 97. 1914.

a das Druckrohr an, welches aus den zwei ebenfalls geteilten Rohren[1]) B_2 und C_2 besteht. B_1 und B_2, sowie C_1 und C_2 sollen gleiche Weite haben. Oberhalb a mündet das zum Rezipienten führende Rohr D mit möglichst quer abgeschnittener, eventuell etwas ausgezogener Öffnung, die mit der Marke b zusammenfällt. Weiterhin schließt sich das Vorratsgefäß E mit dem Dreiweghahn F an.

Man wägt zunächst das Volum v_1 von $C_1 + B_1 + A$ bis b aus und schmilzt erst dann das Gefäß E bei g an. Nunmehr wird in E trockenes Quecksilber in solcher Menge gegeben, daß es für die Füllung von A bis C_1 ausreicht, hierauf D mit einem empfindlichen, geeichten Ölmanometer verbunden und das Quecksilber mit Hilfe des Hahnes F bis unter a abgesaugt. Man pumpt den ganzen Raum oberhalb a auf Hochvakuum (vgl. Kap. 8) und läßt so längere Zeit stehen, eventuell in Verbindung mit einem starken Trockenmittel, um die Wände völlig gas- und wasserfrei zu machen[2]). Ob dies gelungen ist, prüft man durch Einlassen des Quecksilbers, welches dann in C_1 und C_2 bis oben gleich hoch stehen muß. Jetzt wird es wieder abgesaugt, aber nur bis dicht unterhalb b, da-

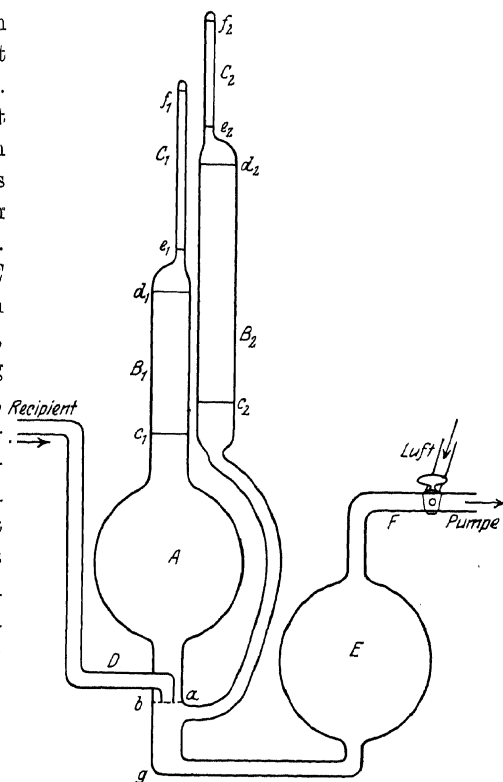



Fig. 121. McLeod-Manometer

[1]) Man braucht nicht die Röhren selbst zu teilen, sondern nur eine hinreichend breite Spiegelglasskala hinterzulegen, doch ist es zweckmäßig, mindestens je einen Markierungsstrich auf B_1 und B_2 anzubringen. Durchführung der Teilung auch auf den Röhren schützt vor Parallaxefehlern, vgl. oben S. 73.

[2]) Vgl. Scheel u. Heuse, Techn.-Physikal. Ges. 19, 785. 1909; 10, 785. 1908.

gegen oberhalb der Biegung a. Man kann jetzt eine kleine Menge trockene Luft einlassen, deren Druck durch Betätigen eines Hahnes immer so kompensiert wird, daß a geschützt bleibt, und den man mit dem Ölmanometer genau mißt. Nunmehr komprimiert man durch Lufteinlassen bei F, bis nacheinander verschiedene Striche der Skalen von B_1 und B_2 erreicht werden, und notiert die Höhendifferenzen als Druck $p_2, p_3 \ldots$ Hieraus findet man die Volumina v_2, v_3 oberhalb der Kugel A als $v_2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot v_1$, $v_3 = \frac{p_1}{p_3} \cdot v_1$ usw. und verfährt (mit kleineren Anfangsdrucken) ebenso bezüglich des Rohres C_1. Hiermit sind die Übersetzungsverhältnisse jedes Teilstriches auf B_1 und C_1 ermittelt und das Instrument ist zur Messung vorbereitet. Beim Nichtgebrauch muß bei D verschlossen oder das Instrument völlig mit Quecksilber gefüllt sein und in E soviel stehen, daß das Niveau höher als b liegt, damit keine Luft eindringen kann[1]).

Nimmt man die Kugel A 100 cm³ groß, B_1 und B_2 je 5 mm weit und 150 mm lang, C_1 und C_2 1 mm weit, C_1 50, C_2 100 mm lang, so erhält man folgende Übersetzungsverhältnisse: Bei c_1 etwa 13, bei d_1 etwa 100, bei e_1 etwa 1300.

Ein Anfangsdruck $p_1 = 0{,}001$ mm Hg wird also bei c_1 auf 0,013 mm, bei d_1 auf 0,1 mm, bei e_1 auf 1,3 mm erhöht erscheinen, bei f_1 (40 mm oberhalb c_1) auf 5 mm. Zur Eichung nimmt man die Drucke höher.

Bei der Messung können Fehler entstehen, wenn das Gas merklich von den Wänden adsorbiert wird. Die Drucke würden in einem solchen Falle zu klein erscheinen, falls die Adsorption an den Wänden von A die Ursache ist.

Über die Verwendung des Instrumentes zur Messung von kleinen Dampfdrucken vgl. Kap. 12.

Für ungefähre Schätzung der Höhe eines Vakuums eignet sich eine kleine Gasentladungsröhre mit Aluminiumelektroden, welche mit dem Vakuum direkt verbunden ist und mittels eines mittelgroßen Induktoriums, von etwa 1 cm Schlagweite in Luft, betrieben wird. Der Charakter der Entladung hängt von dem noch anwesenden Gase ab, in Luft entspricht Schichtentladung etwa 0,1 mm Hg, Fluoreszenz des Glases etwa 10^{-3} mm Hg.

Absolutes Manometer. Dieses Instrument beruht auf der Abstoßung von zwei ungleich erwärmten Metallplatten im gasverdünnten Raume, welche sich gastheoretisch auf die lebendige Kraft der von der warmen zur kalten Platte geschleuderten Molekeln zurückführen läßt. Es ist an-

[1]) Für sehr genaue Messungen, die aber wohl selten vorkommen werden, ist eventl. auf Temperatur und Kompression des Apparates durch äußeren Luftdruck Rücksicht zu nehmen.

wendbar für Drucke bis zu einigen tausendsteln Millimetern Hg aufwärts. Über Konstruktion und Handhabung vgl. die Arbeiten von KNUDSEN[1]).

Strömungsmanometer. Der Druck strömender Gase ist ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit, mithin für die Gasmenge. Man kann zu seiner Messung Differentialmanometer anwenden, die den Unterschied des Druckes an zwei Stellen des Stromes anzeigen, zwischen denen eine Drosselung stattfindet[2]). Das Prinzip zeigt die Fig. 122. a und a' sind die Manometerschenkel, zwischen A und A' liegt das enge Rohr b von jeweils geeignet gewählten Dimensionen. Es bildet sich je nach dem Gesamtdruckgefälle ein Ausschlag des Manometers derart aus, daß der Stand in a' höher ist als in a. Handelt es sich nur um Einhaltung einer bestimmten Geschwindigkeit, so drosselt man vor A mittels eines Hahnes oder Ventils (siehe S. 252) bis zur Erreichung einer bestimmten Differenz aa'. Sollen dagegen Schwankungen gemessen werden, so ist der Stand (zugleich mit der Zeit) dauernd zu beobachten. Die Schenkel a und a' dürfen der Reibung wegen nicht zu eng sein. Durch Wahl der Dimensionen von b sowie der Manometerflüssigkeit hat man einen großen Spielraum zur Verfügung. Für große Empfindlichkeit bei geringer Trägheit eignen sich die Manometer von SMITS (siehe S. 210), von HENRY (S. 209) und die TÖPLERsche Libelle, allenfalls auch das horizontale HUYGENS-Manometer (S. 210). Um Ver-

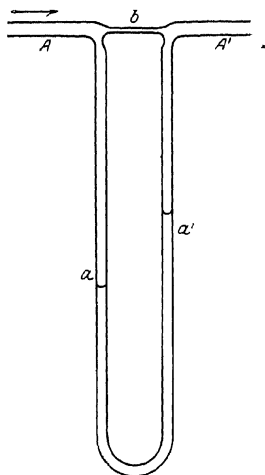



Fig. 122. Strömungsmanometer, geschlossen

[1]) Ann. Physik (4) 32, 809. 1910; ferner HALE, Trans. Am. electrochem. Soc. 20, 243. 1911; WOODROW, Physic. Rev. 4, 491. 1914; Ref. Z. Instr. 35, 221. 1915. — Ein von RIEGGER, Z. techn. Physik 1, 16. 1920, beschriebenes Instrument dieser Art wird von SIEMENS & HALSKE hergestellt.

[2]) Vgl. z. B. BODENSTEIN u. WACHENHEIM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 265. 1918; EDELMANN, Meteorol. Z. 1896; RIESENFELD, J. Gasbel. 1918, Nr. 52; NORMANN, Ch. Ztg. 45, 975; OBERMILLER, Z. angew. Ch. 35, 659. 1922; THOMAS, Phil. Mag. (6) 39, 505. 1920; JUST u. KAUKO, Z. physikal. Ch. 76, 609. 1911; SCHEEL u. HEUSE, Ann. Physik (4) 37, 85. 917. SHRADER u. SHERWOOD, Physic. Rev. 12, 70. 1918; VOLMER, Z. angew. Ch. 34, 190. 1921; EGERTON, Phil. Mag. (6), 33, 33. 1917; LANGMUIR, Physic. Rev. 2, 239. 1913; 4, 377. 1914; PILLING, ebenda 18, 362. 1921. Für sehr kleine Drucke hat HEIS (Physikal. Z. 25, 326. 1924) ein Differentialmanometer gebaut. Zur Messung der Mengen strömender Gase eignen sich auch die für technische Zwecke konstruierten Capomesser (UBBELOHDE & HOFSÄSS, Z. Elektrochem. 19, 32. 1913, und Rotamesser (DEUTSCHE ROTAWERKE, Aachen).

dampfungsverluste zu vermeiden, wendet man für HENRY und TÖPLER Ölfüllung an[1]).

Soll nur Überdruck gegen die Atmosphäre gemessen werden, so genügt natürlich ein einfaches Manometer. Dann läßt man b frei münden (Fig. 123). Über Verwendung dieser Anordnung vgl. BREDIG und HAHN[2]). Statt der Manometer werden gelegentlich Anemometer verwendet.

Fig. 123. Strömungsmanometer, offen

Ein Apparat dieses Typs kann zur Messung von Gasentbindungsgeschwindigkeiten dienen. Um diese aus den Angaben des Instrumentes nach absoluten Mengen berechnen zu können, eicht man es vorher. Hierbei verwendet man dasselbe Gas, um gleiche Reibungsverhältnisse zu haben. Über einen anderen Apparat (BRÖNSTED und PEDERSEN) für diesen Zweck vgl. Kap. 8, S. 248.

Weiterhin eignet sich der Apparat zur Einstellung eines konstanten Überdrucks (vgl. darüber Kap. 8).

ACHTES KAPITEL

Volum, Dichte, Wärmeausdehnung und Kompressibilität

Allgemeines. Bestimmungen des Volums werden zu mancherlei Zwecken ausgeführt. In gewissen Fällen, wie bei der Herstellung und Benutzung von Titrierflüssigkeiten, kommt es unmittelbar auf diese Größe an; in anderen dient die Kenntnis des Volums zur Ableitung anderer Größen, unter denen das spezifische Volum oder die Räumigkeit, d. h. das Volum in cm^3 eines g, und die spezifische Masse oder die Dichte, d. h. die Masse in g eines cm^3, obenan stehen. Denn da von allen Eigenschaften der Materie die Masse (relativ) am wenigsten veränderlich ist, läßt sich der Betrag anderer Eigenschaften (soweit diese der Stoffmenge proportional sind) am vorteilhaftesten in bezug auf die Einheit der Masse oder die Einheit des Gewichtes definieren, was hier praktisch dasselbe ist, da für einen gegebenen Ort Masse und Gewicht streng proportional sind. Aus diesem Grunde wird die spezifische Masse auch spezifisches Gewicht genannt.

[1]) Anwendung des Hitzdrahtmanometers (vgl. S. 213) für Strömungsmesser bei TEEGAN, Phil. Mag. (7), **1**, 1117. 1926; ANREP u. DOWNING, ref. Chem. Ztrblt. **1926**, I, 3561; H. SCHMIDT, Z. techn. Physik **7**, 518. 1926.

[2]) Z. Elektrochem. **7**, 259. 1901.

Als theoretische Volumeinheit gilt das Kubikzentimeter, cm^3, der Raum eines Würfels, dessen Seite 1 cm lang ist. Es war bei dem Entwurf des metrischen Systems beabsichtigt, die Masseneinheit als die Masse von einem Kubikzentimeter Wasser bei 4° C zu definieren, und das Urkilogramm in Paris ist seinerzeit dieser Absicht gemäß hergestellt worden. Nachdem sich aber erwiesen hatte, daß der Vergleich zweier Kilogrammassen oder zweier Volumina sich sehr viel genauer bewerkstelligen läßt, als die Ermittlung der definitionsgemäßen Masse von einem Kubikdezimeter Wasser im Zustande der größten Dichte, hat man sich entschlossen, das vorhandene Urkilogramm als die Massennorm anzusehen und auf die Definition mit Bezug auf die Längeneinheit zu verzichten. Immerhin ist aber die beabsichtigte Beziehung in jenem Urkilogramm mit einem solchen Grade von Genauigkeit verwirklicht worden, daß man für die meisten Zwecke sich an sie halten und als Kubikzentimeter den Raum von einem Gramm Wasser bei + 4° C bezeichnen kann. Denn nach den neuesten, sehr sorgfältigen Bestimmungen[1]) haben die Dichte und die Räumigkeit von Wasser bei 4° die Werte $0{,}99997 \frac{g}{cm^3}$ resp. $1{,}00003 \frac{cm^3}{g}$ (mit einem Fehler von ± 2 in der letzten Dezimale). Die Abweichung vom theoretischen Wert 1 beträgt mithin nur 0,03‰.

Da der mittlere Fehler einer Volumbestimmung wegen des Einflusses, den Temperatur, Druck, thermische Volumnachwirkungen der Gefäße usw. haben, nur schwierig kleiner als 0,1‰ gemacht werden kann, so spielt die obige Abweichung vom theoretischen Kubikzentimeter nur sehr selten eine Rolle. Im folgenden soll daher unter 1 cm^3 stets der Raum von 1 g Wasser von 4° verstanden werden.

Volummessung. Bestimmungen des Volums werden in Fällen, wo irgendwelche Genauigkeit erforderlich ist, stets auf solche des Gewichts übergeführt, indem man die zu messenden Räume mit einer passenden Flüssigkeit füllt, deren Gewicht bestimmt wird. Als Flüssigkeiten dienen so gut wie ausschließlich Wasser und Quecksilber.

Beide haben ihre Vorzüge und Nachteile. Wasser ist leicht genügend rein zu erhalten, und es kostet keine große Mühe, Hohlräume mit Wasser völlig auszufüllen, da die Benetzung dabei hilfreich ist. Quecksilber ist etwas schwieriger zu reinigen und benetzt die meisten Stoffe nicht[2]). Wenn der zu messende Raum scharfe Winkel und Ecken hat, so hindert die starke

[1]) BENOIT u. CHAPPUIS, Z. Instr. 1908, 49.

[2]) Quecksilber benetzt manche Stoffe, u. a. Glas, wenn deren Oberfläche durch Evakuieren oder Erhitzen vollständig von der adsorbierten Gasschicht befreit ist, allerdings erst nach langer Berührung.

Oberflächenspannung des Quecksilbers sehr die vollständige Ausfüllung. Dagegen gewährt das Quecksilber, da es nicht benetzt, die Möglichkeit, bestimmte Flüssigkeitsmengen abzumessen und zu übertragen, wodurch viele Volumbestimmungen erleichtert werden. Endlich ist das Quecksilber unentbehrlich bei der Ausmessung sehr kleiner Räume durch Gewicht, denn da es bei gleichem Volum 13,6mal so schwer ist wie Wasser, so werden die Wägefehler in entsprechendem Maße vermindert.

Bei derartigen Bestimmungen kann man in den seltensten Fällen bei 4° und im leeren Raum arbeiten und muß daher die unter gewöhnlichen Umständen gemachten Messungen reduzieren.

Über die Dichte des luftfreien Wassers bei verschiedenen Temperaturen

Dichte von luftfreiem Wasser

Temp. °	Dichte	Temp. °	Dichte
0	0,999867	29	0,995969
1	926	30	672
2	968	31	366
3	992	32	051
4	1,000000	33	0,994728
5	0,999992	34	397
6	968	35	058
7	929	36	0,993711
8	876	37	356
9	808	38	0,992993
10	727	39	622
11	632	40	244
12	524	45	0,990244
13	404	50	0,988070
14	271	55	5731
15	126	60	3237
16	0,998969	65	0594
17	800	70	0,977808
18	621	75	4886
19	430	80	1831
20	229	85	0,968749
21	017	90	5343
22	0,997795	95	1918
23	563	98	0,959806
24	321	100	8375
25	069	102	6926
26	0,996808		
27	538		
28	258		

gibt die vorstehende Tabelle Auskunft[1]). Sie bezieht sich auf die durch das Wasserstoffthermometer definierte Temperatur.

Bezeichnet man die Räumigkeit mit r_t, so enthält ein Raum, welcher bei der Temperatur t die Masse von G Grammen Wasser faßt, $r_t \times G$ cm³. Will man dagegen ein Volum von V cm³ herstellen, so bedarf man dazu $V \times d_t$ Gramm Wasser, wenn mit d_t die Dichte des Wassers bei t° bezeichnet wird. Die Masse des Wassers wird durch eine Wägung bestimmt (Kap. 3). wobei das Gewicht auf den luftleeren Raum bezogen werden muß (vgl. S. 87),

Die nachstehende Tabelle enthält die scheinbaren Gewichte (d. h. gewogen mit Messinggewichten in Luft von mittlerer Feuchtigkeit), eines Kubikzentimeters destillierten (lufthaltigen) Wassers, sowie die Volumina eines scheinbaren Gramms Wasser bei Zimmertemperaturen.

Wendet man Quecksilber an, so ist es von Wichtigkeit, reines Metall zu benutzen, um aus dem Gewicht das Volum berechnen zu können. Die

Temp. °	Scheinbares Gewicht eines cm³ Wasser	Volum eines scheinbaren Gramms Wasser
10	0,9986	1,0014
11	85	15
12	84	16
13	83	17
14	82	18
15	81	19
16	79	21
17	77	23
18	76	24
19	74	26
20	72	28
21	70	30
22	67	33
23	65	35
24	63	37
25	60	40

Dichte des Quecksilbers (die Masse eines Kubikzentimeters) hat bei 0° den Wert 13,596, die Räumigkeit den Wert 0,07355. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers beträgt zwischen 0° und Zimmer-

[1]) Thiesen, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. IV, Heft 1, S. 1, 1904. Für lufthaltiges Wasser sind die letzten Dezimalen der Dichte zwischen 0° und 13° um drei Einheiten, zwischen 14° und 17° um zwei Einheiten, bei 18° und 19° um eine Einheit zu verkleinern (resp. die Räumigkeiten um ebensoviel zu vergrößern); von 20° aufwärts sind die Unterschiede unmerklich. Marek, Wied. Ann. 44, 172; Chappuis, Z. Instr. 31, 165. 1911.

temperatur 0,0001817. Ist daher G das in Luft mit Messinggewichten bestimmte Gewicht des Quecksilbers, welches bei t° einen Raum V ausfüllt, so enthält dieser Raum

$$V = 0{,}07355\,(1 + 0{,}000182\,t)\,G\ \mathrm{cm}^3$$

Soll ein Raum von $V\,\mathrm{cm}^3$ hergestellt werden, so sind dazu

$$G = 13{,}603\,(1 - 0{,}000182\,t)\,V$$

scheinbare Gramme Quecksilber erforderlich.

Geräte zur Volumbestimmung[1]. Zum Abmessen geringerer Flüssigkeitsmengen bis 100 cm³ dienen Pipetten. Man benutze nur solche, welche einen mindestens 5 cm langen Schnabel haben (Fig. 124 links) und verwerfe unbedingt die Form mit kurzem Schnabel (Fig. 124 rechts), welche durch die an dem unteren Ende des Körpers außen anhaftenden Flüssigkeitstropfen unkontrollierbare Fehler verursacht. Die oberen Enden der Pipetten läßt man bis zu einer Öffnung von 1—2 mm Weite in der Flamme zusammenfallen.

10 15

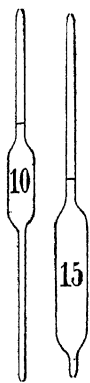



Fig. 124.
Richtige Falsche
Form

Die mit guten Pipetten erreichbare Genauigkeit einer Volummessung beträgt etwa 0,5‰ des Pipetteninhalts. Die Genauigkeit der Ablesung weiter zu treiben hat selten Zweck, da dann anderweitige Fehlerquellen, wie Temperaturschwankungen, Volumnachwirkungen des Glases usw., umständliche Korrekturen erfordern, welche den Hauptvorteil der Pipetten — das rasche Arbeiten — illusorisch machen. Da man in engen Röhren den Stand eines Flüssigkeitsmeniskus noch auf 0,5 mm, in weiteren auf zirka 1 mm mit bloßem Auge ablesen kann, so sollte der Hals der Pipette einen solchen Durchmesser haben, daß 0,5 mm resp. 1 mm Änderung der Meniskushöhe höchstens einem halben Promille des Pipetteninhaltes entsprechen. Diese Forderung würde zu folgenden Werten der maximal zulässigen Durchmesser des Pipettenhalses führen: wenn $V = 1\,\mathrm{cm}^3$, $d = 1$ mm; wenn $V = 10\,\mathrm{cm}^3$, $d = 3$ mm; $V = 100\,\mathrm{cm}^3$, $d = 8$ mm.[2]

Pipetten werden fast ausnahmslos auf Ausfluß benutzt, d. h. sie sind so markiert, daß das angegebene Flüssigkeitsvolum austritt, wenn man sie bis zum Striche füllt und auslaufen läßt. Dieses Volum hängt von der nachbleibenden Benetzung ab, und man muß, um möglichst genau zu messen,

[1] Genaue Angaben bei WAGNER, Z. physikal. Ch. 28, 193. 1899.

[2] Das Verhältnis der Halsweite zum Inhalt ist heute durch Normalvorschriften geregelt und wird von den Herstellern meist eingehalten.

folgendes beachten. Wenn eine Pipette eine sehr große Ausflußöffnung besitzt, so daß ihr Inhalt schnell abfließt, so ist die nachbleibende Benetzung erheblich und ziemlich veränderlich. Nimmt die Geschwindigkeit des Ausflusses ab, so wird auch die Benetzung geringer, und unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit erreicht die Benetzung ein weiterhin nur innerhalb enger Grenzen schwankendes Minimum. Erfahrungsmäßig ist dieses Minimum sicher erreicht, wenn die Zeit des freiwilligen Ausflusses mindestens vierzig Sekunden beträgt. In gewissen Fällen ist diese lange Ausflußdauer eher schädlich als vorteilhaft, dann nämlich, wenn in der Flüssigkeit irgendeine Veränderung erfolgt, also bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Hier begnügt man sich mit größerer Auslaufsgeschwindigkeit und arbeitet so unter Umständen genauer.

Man läßt die vom Verfertiger bisweilen zu weit gelieferte untere Öffnung der Pipette in der Flamme zusammenfallen (wobei gleichzeitig eine erwünschte Verstärkung eintritt), bis diese Ausflußzeit erreicht ist. Dasselbe kann man natürlich auch erreichen, wenn man den Finger an der Halsöffnung nur so wenig lüftet, daß die gewünschte Ausflußzeit erreicht ist. Dieses Verfahren ist unerläßlich, wenn die (enghalsige) Pipette die Neigung zeigt, an der Verbindungsstelle von Hals und Hohlraum einen Tropfen entstehen zu lassen. Durch sehr langsames Ausfließenlassen der ersten Flüssigkeitsportion kann man diese Unart unschädlich machen.

Fig. 125.
Falsche Richtige
Form

Diese Neigung zur Tropfenbildung ist eine regelmäßige Eigenschaft falsch geformter Pipetten, die als billige Ausschußware im Handel nicht selten sind. Der Halsansatz soll nie wie *a* in Fig. 125, sondern wie *b* aussehen.

Ein zweiter Punkt ist die Beendigung des Auslaufens. Läßt man dieses mit frei in der Luft gehaltener Spitze erfolgen, so bleibt schließlich ein Tropfen hängen, dessen Größe von Zufälligkeiten abhängig ist. Der Tropfen wird kleiner, wenn man die Spitze der Pipette beim Auslaufen an die Gefäßwand anlegt; seine Größe hängt dann von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Die genauesten Ergebnisse erhält man, wenn man bei an die Gefäßwand gelegter Spitze auslaufen läßt, dann in die Pipette bläst, während die Spitze noch anliegt, und unter Blasen die Spitze abhebt. Das Auslaufen pflegt dann so vollständig zu sein, als es sich in angemessener Zeit nur bewerkstelligen läßt. Anstatt durch Ausblasen mit dem Munde kann der letzte Tropfen sauberer und häufig zweckdienlicher dadurch entfernt werden, daß man den Pipetten-

körper mit der Hand erwärmt, während die Halsöffnung mit dem Finger verschlossen ist.

Die Pipetten sind oft nicht mit Rücksicht auf diese Art der Behandlung markiert. Man muß sie daher, bevor man sie in Gebrauch nimmt, mit Wasser auswägen und das gefundene Volum statt des nominellen in Rechnung bringen. Man kann auch auf andere Weise auslaufen lassen, ohne wesentliche Fehler befürchten zu müssen, und in der Tat sind anderwärts andere Vorschriften in Geltung[1]). Wesentlich ist aber unter allen Umständen, die vor der Benutzung unumgängliche Nachprüfung nach dem Verfahren vorzunehmen, das später befolgt werden soll.

Will man die der Aufschrift entsprechende runde Zahl genau haben, so ist es am zweckmäßigsten, Pipetten ohne Strichmarke zu kaufen, und diese selbst anzubringen.

Man beginnt damit, die ungefähre Lage der Strichmarke zu ermitteln, und klebt über und unter derselben etwa in einer Entfernung von 2 cm je ein Streifchen gummiertes Papier rings um den Hals (Fig. 126), wobei man darauf achtet, daß die oberen Ränder der Streifen möglichst senkrecht zur Achse der Pipette sind.

Fig. 126. Markierung einer Pipette

Man mißt dann die Volumina der Pipette bis zur oberen und unteren Papiermarke ein- oder einigemal durch Auswägen mit Wasser, indem man die Pipette bis zur Marke füllt und unter Beachtung der obenerwähnten Vorsichtsmaßregeln in ein tariertes Wägegläschen auslaufen läßt. Unter der Annahme, daß der Hals zwischen den beiden Papiermarken praktisch zylindrisch ist, kann man aus den beiden Wägungen den richtigen Ort der Marke finden. So sei bei den Wägungen mit einer 10 cm³-Pipette oben 10,132 g, unten 9,908 g gefunden worden. Die Temperatur des Wassers betrage 19,5°. Das scheinbare Gewicht von 10 cm³ Wasser von 19,5° ist, nach S. 221, 9,973 g. Der Abstand der oberen Ränder beider Papiermarken voneinander wurde durch einen angelegten Millimetermaßstab (oder unter Zuhilfenahme eines Zirkels) zu

[1]) Die Vorschrift der früheren Normaleichungskommission, jetzt Eich-Amt für Maß und Gewicht (bei der Phys.-Techn. Reichsanstalt) lautet auf freien Auslauf an der Gefäßwand hinab und Abstreichen (nach 15″) des dann nachlaufenden letzten Tropfens an der benetzten Wand. Pipetten sind eichfähig, wenn sie unter diesen Umständen keine größere Abweichung vom Sollwert als $\frac{5}{\sqrt{V\,\mathrm{cm}^3}}$ Promille zeigen. Ist der Fehler kleiner als die Hälfte dieses zulässigen Fehlers, so können sie mit dem Stempel „' versehen werden.

46,5 mm ermittelt. Die Marke muß mithin

$$\frac{9{,}973-9{,}908}{10{,}132-9{,}908} \times 46{,}5 = 13{,}5 \text{ mm}$$

oberhalb der unteren Marke oder 33,0 mm unterhalb der oberen liegen. An der berechneten Stelle wird wieder ein Papierring angeklebt und vor dem definitiven Anbringen des Striches das Volum bis zur richtigen Marke durch Auswägen kontrolliert. Ist die Papiermarke richtig angebracht, so erwärmt man den Hals ein wenig, überzieht ihn mit geschmolzenem Wachs und radiert ringsum einen Strich mit einer Messerschneide ein, wobei der obere Rand des mittleren Papierstreifens als Führung dient. Man ätzt etwa eine halbe Minute mit (starker)Flußsäure, da bei zu langem Ätzen der Hals an dieser Stelle leicht abbricht.

Während man für die Pipetten von 5 cm³ und darüber hinaus die im Handel üblichen Formen gut benutzen kann, sind die 1 und 2 cm³-Pipetten für genaue Messungen oft unbrauchbar. Man kann sich überzeugen, daß man mit Pipetten von diesem Inhalt bei einiger Sorgfalt auf 1 mg Wasser genau messen kann, wenn sie geeignete Form haben. Eine brauchbare Gestalt ist beistehend in natürlicher Größe abgebildet (Fig. 127). Der Schnabel der Pipette wird aus demselben Rohr gezogen, welches den Körper bildet, der Hals, der etwa 1 mm weit sein soll, wird angesetzt. Wesentlich ist, den Schnabel schlank, schwach kegelförmig verlaufend, aber nicht zu dünn im Glase zu halten; die Spitze wird durch ganz kurzes Erwärmen in der Flamme etwas eingezogen (wodurch sie sehr an Dauerhaftigkeit gewinnt) und so reguliert, daß der freiwillige Ausfluß des Inhaltes etwa dreiviertel Minute dauert. Bei diesen Pipetten ist die oben angegebene Behandlung mit Ausblasen, während die Spitze die Wand berührt, durchaus notwendig, wenn man genaue Abmessungen erlangen will. Um ein Beispiel zu geben, seien die Gewichte bei aufeinanderfolgenden Messungen mittels einer 1 cm³-Pipette mitgeteilt: 0,9985, 0,9980, 0,9978, 0,9987.

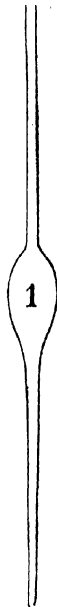



Fig. 127. für kleine Mengen

Bei Zimmertemperatur hergestellte Pipetten behalten bei allen im Zimmer vorkommenden Temperaturen praktisch dasselbe Volum: der Einfluß der Ausdehnung des Glases erreicht erst für etwa 40° Temperaturunterschied den Betrag von $1\,^0/_{00}$ des Pipetteninhaltes.

Eine große Unbequemlichkeit an den Pipetten wie den anderen auf Ausfluß geeichten Maßgefäßen ist ihre Neigung, fettig zu werden, wodurch

die regelmäßige Benetzung aufhört. Ein sicheres Mittel, solche Pipetten in Ordnung zu bringen, ist nötigenfalls eine erwärmte Lösung von Kalium- oder — der großen Löslichkeit wegen — Natriumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure. Auch warme Natronlauge löst organische Fette leicht auf. Man saugt (Schutzrohr) die Reinigungsflüssigkeiten bis über die Marke auf, läßt nach einiger Zeit durch den Hals ablaufen und spült wiederholt mit destilliertem Wasser nach.

Die meiste Schuld am Fettigwerden trägt die Berührung des Pipettenhalses mit dem Munde. Das Fett stammt häufig auch aus dem destillierten Wasser, welches fetthaltig wird, wenn die Dichtungen der Destillierblase und Dampfrohre, wie gewöhnlich, mit ölgetränkter Pappe bewirkt worden sind. Man soll bei Neuanschaffungen und Reparaturen streng darauf sehen, daß keine fetthaltigen Dichtungen angewendet werden, da man sonst wochenlang sich mit Fettspuren im destillierten Wasser zu plagen hat. Bei langem Stehen kann infolge Verseifung das Fett aus dem Wasser verschwinden.

Pipetten bewahrt man am besten mit dem Schnabel nach oben in Standzylindern auf, deren Boden mit Filtrierpapier bedeckt ist. Die in den Pipetten befindlichen Flüssigkeitsreste ziehen sich dann in das Papier, und man hat die Geräte bald trocken. Man soll es sich zur Regel machen, jede Pipette, wenn sie nicht unmittelbar hernach für dieselbe Lösung gebraucht werden soll, sofort nach dem Gebrauch mit Wasser auszuspülen und das Spülwasser durch den Hals abfließen zu lassen. Man erspart sich dadurch manche „unerklärliche" Abweichung beim Experimentieren und kann das Fettigwerden des Halses hintanhalten[1]).

Büretten. Zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsvolume zwischen gegebenen Grenzen dienen geteilte zylindrische Röhren mit Hahn, Büretten. Die Ablesungen an ihnen sind wegen des größeren Querschnittes weniger genau als die an Pipetten[2]).

In neuerer Zeit erhält man im Handel Büretten, welche so sorgfältig hergestellt sind, daß ihre Fehler innerhalb einiger Hundertstel Kubikzentimeter bleiben, wenn man vor der Ablesung etwa eine halbe Minute wartet[3]). Trotzdem ist es notwendig, jede zu wissenschaftlichen Zwecken

[1]) In manchen Fällen — z. B. zum Abmessen heißer, gesättigter Lösungen — ist ein Wärmeschutz wünschenswert. Man kann dann die Pipette mit einem Vakuummantel wie bei Weinholdgefäßen (S. 125) umgeben. Vgl. Ch. Ztg. **32**, 805. 1908.

[2]) Auf Bestellung werden vom Glasbläser Büretten von 10 cm^3 Inhalt mit Teilung in 0,01 cm^3 angefertigt. Ihre Anwendung ist nur dann von Nutzen, wenn der Hahn sehr präzis arbeitet und die zu untersuchende Reaktion genügend scharf definiert ist.

[3]) Präzisionsglasröhren mit Kaliberkonstanz auf weniger als 0,01 mm werden heute fabrikmäßig hergestellt. (Fabrikant LUDWIG MOHREN in Aachen.) Aus ihnen angefertigte Büretten sind ebenfalls im Handel zu haben.

benutzte Bürette auf ihre Genauigkeit zu prüfen[1]). Dies geschieht leicht und schnell mittels folgenden Apparates.

An Stelle der Ausflußspitze wird am unteren Ende der Bürette die Kalibriervorrichtung *a b* befestigt (Fig. 128), welche wesentlich aus einer Pipette von 1 oder 2 cm³ Inhalt (bequem ist wohl ausschließlich die letztere Größe) zwischen den Marken *a* und *b* mit einem seitlich angesetzten Rohr besteht, und deren Inhalt zwischen den Strichmarken nach S. 224 auf eine runde Zahl gebracht wird. Sehr praktisch ist es, über und unter *b* einige Teilstriche anzubringen, deren Abstand 1 mm³ entspricht. Man füllt (nach sorgfältiger Entfettung!) die Bürette und sämtliche Röhren blasenfrei mit Wasser, stellt dieses in der Bürette durch den Quetschhahn *I* auf den Nullstrich, durch den Quetschhahn *II* in der Pipette auf den Strich *a*, und läßt nun durch *I* soviel Wasser eintreten, bis es genau bei *b* steht. Die Ablesung an der Bürette wird notiert. Man läßt dann durch *II* genau bis *a* ausfließen, füllt durch *I* wieder bis *b*, notiert die zweite Ablesung an der Bürette, und so fort, bis man zum untersten Teilstrich gelangt ist. Die Ablesungen an der Bürette geben dann unmittelbar die Stellen, an welchen der Inhalt derselben, vom Nullstrich ab gerechnet, genau die Werte 2, 4, 6, 8 . . . cm³ hat, und die Korrektur dieser Stellen besteht in dem Unterschied zwischen dem Nominalwert und dem abgelesenen. So sei beobachtet worden, 0, 1,98, 3,97, 5,99, 8,01, 10,04 usw., die Korrekturen sind dann folgenweise + 0,02, + 0,03, + 0,01, — 0,01, — 0,04 usw. Man schreibt diese Korrektionsgrößen auf einen schmalen Streifen steifen Papiers, welchen man beim Gebrauch so neben der Bürette befestigt, daß jede Korrektur an der richtigen Stelle steht. Jede abgelesene Zahl an der Bürette wird dann mit der zugehörigen Korrektur versehen, ehe man sie aufschreibt. Die zwischenliegenden Werte

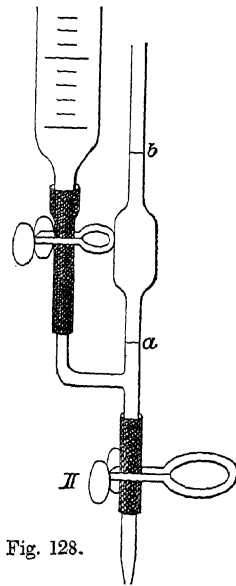



Fig. 128.

Ausmessung einer Bürette

[1]) Büretten sollen mit dem amtlichen Eichstempel versehen werden können, ihr Fehler folgende Beträge nicht überschreitet:

von	0 cm³	2 cm³	10 cm³	30 cm³	75 cm³
bis	10 „	10 „	30 „	50 „	100 „
Fehler	0,008 „	0,03 „	0,03 „	0,04 „	0,08 „

werden einfach interpoliert. Zur Kontrolle der Kalibrierpipette kann man ferner das insgesamt abgeflossene Wasser wägen[1]).

Auf die gleiche Weise kann man sich natürlich mit Hilfe einer richtigen Kalibrierpipette eine korrektionsfreie Bürette herstellen. Man befestigt zu diesem Zweck mittels Gummiringe oder Draht einen in Millimeter geteilten Glasstreifen mit der Teilung nach innen an der (ungeteilten) Bürette, und bestimmt die Längen, welche den Multipla des Kalibrierpipettenvolumens entsprechen. Nach Maßgabe des S. 47 und 70 Gesagten führt man dann später die Teilung aus.

Für unsere Zwecke dienen fast ausnahmslos Büretten von 20—30 cm³ Inhalt, die in Zehntel geteilt sind; die Hundertstel werden geschätzt. Die besten Ablesungen erhält man an Büretten, welche auf der Rückseite den von Schellbach angegebenen farbigen Streifen tragen. Sie geben bei der Betrachtung in auffallendem Licht das beistehende Bild (Fig. 129), und der Punkt *a*, wo der Strich scharf eingeschnürt ist, gestattet eine sehr bequeme und scharfe Ablesung, die außerdem den großen Vorteil hat, daß sie aus optischen Gründen durch die Parallaxe nur wenig beeinflußt wird. Über Ablesen siehe auch S. 196.

Fig. 129. Schellbach-Ablesung

Büretten ohne Streifen liest man am besten gegen einen Hintergrund von Mattglas oder Pauspapier ab, wo der Meniskus schwarz auf hellem Grunde erscheint.

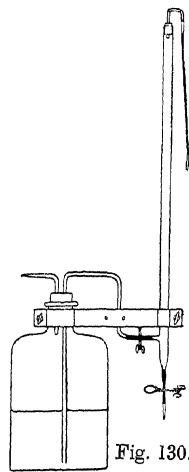
Um die Parallaxe zu vermeiden, merkt man sich einen fernen Gegenstand in der Sehlinie, mit dem man bei der Ablesung den Meniskus zur ungefähren Deckung bringt. Ferner kann man an die Rückwand der Bürette ein Stückchen Spiegel legen und so visieren, daß das Spiegelbild des Auges in derselben Höhe ist, wie der Meniskus. Als Ersatz für den „fernen Gegenstand" kann endlich ein Kartonstreifen dienen, der in dem gleichen Abstand wie die Kubikzentimeterstriche der Bürette deutlich sichtbare Marken hat. Der Streifen wird in einiger Entfernung von der Bürette in angenähert richtiger Höhe parallel zur Bürette an der Wand oder am Bürettenstativ angebracht. Man bringt beim Visieren den Meniskus mit der entsprechenden Stelle des Kartonstreifens zur Deckung. Ein ferneres Mittel zur Vermeidung der Parallaxe, das amtlich angenommen ist, besteht in der Verlängerung der Teilstriche, so daß sie mindestens die Hälfte des Umfanges umfassen.

[1]) Wenn nicht anders angegeben, wird 30″ nach raschem Ablaufen abgelesen. Für ein abgelassenes Volum, das weniger als die Hälfte des Gesamtinhalts beträgt, darf der Fehler die Hälfte des oben angegebenen Betrages nicht überschreiten. Eine Bürette, deren Fehler kleiner als die Hälfte der zur Eichfähigkeit zugelassenen sind, kann mit dem Stempel „Richtig" versehen werden.

Eichfähig sind nur derartige Büretten, es sei denn, daß ein Spiegelstreifen fest mit der Bürette verbunden ist.

Bei undurchsichtigen Flüssigkeiten benutzt man nicht den untersten Punkt, sondern den Rand des Meniskus zum Einstellen. Die Einstellung wird bei diesen wesentlich ungenauer.

Bei physiko-chemischen Arbeiten sind fast immer viele Titrationen derselben Art anzustellen, deren Ausführung durch eine passende Aufstellung der Titriervorrichtung sehr erleichtert wird. Eine Flasche von geeigneter Größe trägt am Halse eine Messingfassung (Fig. 130), durch welche die Bürette aufrecht gehalten wird. Durch die eine Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre, welche mit der Bürette, die unterhalb des letzten Teilstriches ein seitliches Ansatzröhrchen trägt, durch Gummischlauch und Quetschhahn verbunden ist. Oben ist die Bürette mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen, von dem durch Vermittlung eines kurzen Glasrohres ein schmaler Gummischlauch mit Mundstück herabhängt. Die Bürette wird durch Saugen an diesem unter Handhabung des einen Quetschhahns bis zum Nullpunkt gefüllt. (Eine Vorrichtung zur automatischen Nullpunkteinstellung zeigt Fig. 132.) Durch die andere Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens geht eine kurze, rechtwinklig gebogene Kapillare, welche die Verbindung mit der Außenluft herstellt. Die Verdunstung ist so geringfügig, daß sie auch nach Wochen und Monaten nicht meßbar wird, nur muß nach jeder längeren Unterbrechung aus der Bürette eine Flüssigkeitsmenge von 5—10 cm³ abgelassen werden, um etwaige Konzentrationsänderungen an der Ausflußöffnung unschädlich zu machen. Beim Nichtgebrauch hält man am besten die Bürette bis über den Nullstrich mit der Flüssigkeit angefüllt.

Fig. 130.

Titrierflasche

Hat man es mit Flüssigkeiten zu tun, welche gegen die Kohlensäure der Luft geschützt werden müssen (Kali, Barytwasser), so wird die Vorratflasche sowie die Bürette mit einer Schutzröhre versehen, welche Natronkalk zwischen Wattepfropfen enthält. An der Bürette wird zweckmäßig, um die Höhe des Aufbaues zu mindern, die Schutzröhre umgebogen und nach unten geführt (Fig. 131).

Bei Lösungen, wie Jod und Permanganat, welche nicht mit Kautschuk in Berührung kommen dürfen, benutzt man Hahnbüretten und setzt

einen Stutzen oberhalb des Nullstriches an. Das Heberohr kommt in den mittleren Hals und mündet durch einen Stopfen in die Bürette; an den Stutzen kommt der Gummischlauch zum Ansaugen der Flüssigkeit. Beim Jod ist es gut, sich durch ein eingeschaltetes, mit groben Stücken Tierkohle gefülltes Rohr zu schützen. Man kann auch, anstatt an der Bürette zu saugen, in die Vorratsflasche mittels eines Gummiballs blasen. Einen sehr bequemen Aufbau hat die in Fig. 132 abgebildete Fleischersche Bürette. Die Sicherheit beim Titrieren läßt sich sehr erhöhen, wenn man an die Griffe der Glashähne 8—10 cm lange Hebel anbringt, wie in Fig. 132 angedeutet ist.

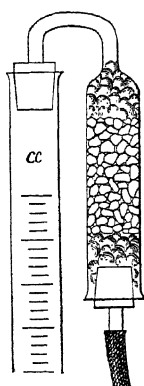



Fig. 131. Schutzrohr

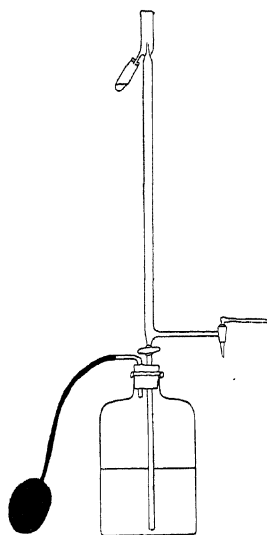



Fig. 132. Titrierflasche mit Fleischer-Bürette

Fig. 133. Verlängerte Bürette

In manchen Fällen ist für eine einmalige Titration mehr Flüssigkeit erforderlich, als die Bürette faßt. Um das lästige nochmalige Füllen und Ablesen zu umgehen, wendet man alsdann „verlängerte" Büretten an, welche oberhalb des Nullstriches den Körper einer Pipette von entsprechendem Inhalt tragen. Am oberen Teil gibt eine Marke b einen zweiten Nullpunkt an. Es ist am bequemsten, den oberen Teil 20 cm³ groß zu nehmen, wenn die Bürette 25 cm³ faßt. Je nachdem man in dem Gebiet 0—25 oder in dem Gebiet 20—45 cm³ zu arbeiten hat, füllt man die Bürette bis a oder bis b an, und

kann auf diese Weise ohne erhebliche Vermehrung der Länge den Umfang nahezu verdoppeln[1]).

Feinere Abmessungen, wie sie heute in der „Mikroanalyse" viel gebraucht werden, erlauben enge Büretten — etwa 3 mm weit — die dann auf 0,001 cm³ ablesbar sind, noch feinere Büretten aus Kapillarrohr. Es versteht sich von selbst, daß der Hahn sehr präzis arbeiten muß — mit Kapillarspitze — und die Anwendung nur bei Reaktionen mit sehr scharfem Umschlage Vorteile bietet.

Eine Bürette mit Einrichtung für schnellen und langsamen Ausfluß — nach LUTHER — bietet manche Vorteile[2]).

Weitgehende Verwendbarkeit und sehr große Genauigkeit besitzt die Wägebürette (Fig. 134), die in allen Fällen zu empfehlen ist, wo es weniger auf Zeitersparnis als auf große Zuverlässigkeit ankommt. Sie wird zur Wägung am Halse mit einem Draht an die Haken der Waagschale gehängt. Der Tropfhahn muß völlig zuverlässig, die Spitze eng und schlank sein. Ihre Genauigkeit kann nur bei sehr scharfen Umschlägen voll ausgenutzt werden; besonders empfiehlt sich ihre Anwendung für kleine Flüssigkeitsmengen, z. B. von hochkonzentrierten Lösungen.

Fig. 134. Wägebürette

Geteilte Pipetten. Für viele Zwecke, namentlich für schnelle Messungen von mäßiger Genauigkeit, dienen geteilte Pipetten („Messpipetten"), die man kurz als Büretten mit angesetztem schmalen Hals und Schnabel bezeichnen kann. Abgebrochene Büretten können häufig zu ihrer Herstellung verwendet werden. Ein SCHELLBACHstreifen vergrößert die Bequemlichkeit des Ablesens. Besonders von den kleinen 1—2 cm³ großen Meßpipetten, die in 0,01 oder 0,02 cm³ geteilt sind, kann man häufig vorteilhaften Gebrauch machen. Die im Handel befindlichen müssen meist durch erneutes Ausziehen mit einer hinreichend schlanken und schmalen Ausflußspitze versehen werden, da diese nach der üblichen Herstellungsweise viel zu grob und dick für sauberes Arbeiten ist. Auch bedingt das gewöhnlich benutzte, sehr dickwandige Rohr merkliche parallaktische Fehler. Bei häufigem Gebrauch solcher Pipetten wird man daher wohl tun, sich selbst welche durch Auswägen und Teilen einer geeigneten Röhre herzustellen, wobei man zweckentsprechendere Formen einhalten kann.

[1]) Büretten von der Form der BLEIERschen Gasbüretten leisten noch mehr. Vgl. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. 49, 260. 1904.

[2]) Lieferant R. GÖTZE, Leipzig.

Wenn der genügend lange Schnabel mit einem Hahn versehen wird, so erhält man Pipettenbüretten (Fig. 135), die in mannigfacher Weise verwendet werden können.

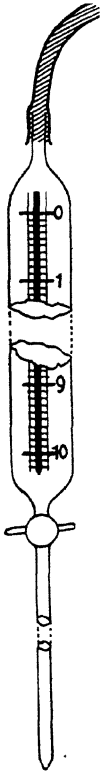



Fig. 135. Pipettenbürette

Pipetten und Büretten für Lösungen leicht flüchtiger Stoffe. In Fig. 136a ist die sog. JAKOWKINsche Pipette[1]) abgebildet. Beim Füllen wird die Flüssigkeit bis ins Reservegefäß *A* hineingesogen resp. gedrückt. Zum Entleeren wird der Dreiweghahn *B* geöffnet, wobei die oberen verarmten Schichten im Reservegefäß bleiben. In Fig. 136b ist eine andere Form abgebildet, bei der die Flüssigkeit nur bis zur unteren Marke abgelassen wird, so daß die verarmten Anteile im Reservegefäß *A* verbleiben. Die erste Form wirkt sicherer.

Bei Büretten bilden gut passende Schwimmer (mit ringförmiger Marke) infolge der verringerten Oberfläche und der verlängerten Diffusionsschicht ein wirksames Mittel, die Verflüchtigung zu verlangsamen. Vor dem Ablesen muß die Bürette erschüttert werden. Trotzdem ist die Einstellung nicht sehr genau. Sowohl Büretten wie Pipetten werden besser nicht durch Saugen, sondern durch Drücken (vgl. Fig. 132) gefüllt.

Fig. 136. JAKOWKINsche Pipetten

Meßkolben und Zylinder. Der Meßkolben bedient man sich meist bei der Herstellung von Lösungen vorgeschriebenen Volums. Sie fassen bis zu einer kreisförmigen Marke am Halse den angegebenen Inhalt und müssen vor der Anwendung durch Auswägen revidiert werden[2]). Gewöhnlich findet man sie genügend genau, d. h. den Fehler kleiner als 0,5‰.

Meßkolben sollen für wissenschaftliche Zwecke niemals auf Ausguß benutzt werden, sondern stets auf Einguß. Soll ein bestimmtes Volum einer gegebenen Flüssigkeit abgemessen werden und ist der Kolben nicht trocken, so spült man ihn zweimal mit der Flüssigkeit vor. Gleiches gilt für Pipetten.

[1]) JAKOWKIN, Z. physikal. Ch. 29, 626. 1899.

[2]) Der amtlich zugelassene Fehler beträgt etwa $\frac{1,3}{\sqrt{V\,\mathrm{cm}^3}}$ - Promille des Sollinhalts bei Einguß, das Doppelte bei Ausguß. Wenn der Fehler weniger als die Hälfte des zulässigen beträgt, kann der Kolben mit dem Stempel „Richtig" versehen werden. Der maximale Halsdurchmesser in Millimetern beträgt etwa $2\sqrt[3]{V\,\mathrm{cm}^3}$,

Zylinder dienen für ähnliche Zwecke wie Meßkolben. Wegen der viel weniger scharfen Ablesung an der breiten Oberfläche sollen sie nicht als eigentliche Meßinstrumente benutzt werden, sondern nur für rohe Bestimmungen, bei denen es auf mehrere Prozent Fehler nicht ankommt.

Dichte oder spezifisches Gewicht. Dichte heißt, wie oben S. 218 bereits erwähnt, das Verhältnis der Masse eines Stoffes zu dem von ihr eingenommenen Raume, spezifisches Gewicht das Verhältnis ihres Gewichtes zu diesem Raume. An demselben Orte bestimmt sind beide Größen einander streng proportional. Da außerdem die Einheit der Masse fast absolut genau der Einheit des Volumens entspricht (1 g Wasser von 4° = 1 cm^3 Wasser, vgl. S. 220), so sind Dichte und spezifisches Gewicht, auf Wasser bezogen, auch in den Zahlenwerten einander praktisch gleich. Man vergesse aber nicht, daß sie begrifflich zu unterscheiden sind. Das Verhältnis zwischen Raum und Masse, welches, je nachdem der erste auf die Einheit der zweiten bezogen wird oder umgekehrt, Räumigkeit oder Dichte genannt wird, erfordert zu seiner Ermittlung die Bestimmung zweier Größen, der Masse und des Volums. Die Bestimmung des Verhältnisses kann auf dreierlei Weise eingerichtet werden: man bestimmt entweder die Masse eines bekannten Volums, oder man bestimmt das Volum einer gegebenen Masse, oder endlich man ermittelt an einem willkürlich gegebenen Objekt sowohl die Masse wie das Volum. Ein weiteres Prinzip der Einteilung ergibt sich aus der Formart des zu messenden Objektes, wonach dieses, je nachdem es fest, flüssig oder gasförmig ist, verschiedene Methoden erfordert. Am leichtesten und genauesten gestaltet sich die Messung an Flüssigkeiten.

Fig. 137. Aräometer

Zur raschen approximativen Bestimmung — auf etwa 1% genau — dient das Aräometer, ein innen durch Schrot belasteter Schwimmer mit engem, geteiltem Ansatz. Die Zahl der Skala, bis zu welcher das Aräometer freischwebend einsinkt[1]), gibt direkt das spezifische Gewicht an. Von Einfluß sind Temperatur und Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Je nach dem gewünschten Genauigkeitsgrade verwendet man eine „Spindel" mit großem, grobgeteiltem Intervalle oder einen Satz aus 5—7 Einzelspindeln.

In der Praxis werden Aräometer benutzt, welche nicht nach spezifischem Gewichte, sondern nach technisch üblichen Stufen geteilt sind. Die be-

[1]) Für genaue Ablesungen ist um die Höhe der kapillar gehobenen Flüssigkeit zu korrigieren, die für jede Substanz verschieden ist. Näheres bei Domke u. Reimerdes, Handb. d. Araeometrie.

kanntesten davon sind die von BAUMÉ und von TWADDELL. Ist d die gewöhnliche Dichte, so entspricht diese

$$B = 144{,}3 \frac{d-1}{d} \text{ Baumégraden,}$$

$$' = \frac{d-1}{0{,}005} \text{ Twaddellgraden,}$$

oder

Hydrostatische Methode. Rasches Arbeiten erlaubt auch ein bekanntes Verfahren, welches auf der Höhenmessung von zwei kommunizierenden Säulen zweier Flüssigkeiten beruht. Die Höhen verhalten sich umgekehrt wie die Dichten, eine von diesen muß also bekannt sein[1]).

Pyknometer. Ermittelt man das Gewicht einer Flüssigkeit, welche einen Raum von bekannter Größe ausfüllt, so kann man hieraus die gesuchte Größe berechnen. Der bekannte Raum wird im allgemeinen durch den Hohlraum eines Gefäßes gebildet, welches man mit dem Namen Pyknometer zu bezeichnen pflegt. Das einfachste Pyknometer wird durch einen Meßkolben von 20—100 cm³ dargestellt, der einmal leer, dann mit der Flüssigkeit gefüllt, gewogen wird. Durch Engermachen des Halses kann die Genauigkeit gesteigert werden, doch wird das Füllen und Entleeren dann unbequemer, da man sich dazu sehr enger Röhren bedienen muß. Sehr enghalsige Pyknometer füllt man durch abwechselndes Leerpumpen und Verbinden mit dem Flüssigkeitsvorrat. Man verbindet zu diesem Zweck den Pyknometerhals mit einem T-Rohr, dessen mit Hähnen versehene Schenkel einerseits zu der (Wasser-) Luftpumpe, andererseits zu dem Flüssigkeitsbehälter führen.

Wird der (enge) Hals mit einer ausgemessenen Teilung versehen, so kann die Dichte bei verschiedenen Temperaturen mit derselben Füllung bestimmt werden und man hat ein sog. Dilatometer, über das später das Erforderlichste gesagt werden soll.

Um den Hohlraum bei einer bestimmten Temperatur mit der Flüssigkeit zu füllen, läßt man das fast bis zur Marke gefüllte Pyknometer in einem Bade von der gewünschten Temperatur. Schüttelt man von Zeit zu Zeit um, so ist Temperaturgleichheit in 10—20 Minuten erreicht.

---

[1]) Über eine Abänderung dieses Prinzips vgl. WIEDBRAUCK, Z. anorg. Ch. 122, 167. 1922.

Das Pyknometer wird nun bis zur Marke aufgefüllt. Vor dem Wägen darf man nicht vergessen, den Stöpsel und die Innenwände des Halses über der Flüssigkeit abzutrocknen.

Leicht zu füllende und sehr genaue Pyknometer erhält man, wenn man Hals und Schnabel einer Pipette in geeignete Form biegt. So ergibt sich die OSTWALDsche[1]) Form des sog. SPRENGELschen Pyknometers (Fig. 138). Die Füllung geschieht durch Ansaugen in der Fig. 139 angedeuteten Weise. Den erforderlichen Unterdruck stellt man sich bequem mittels einer etwa litergroßen Flasche her, auf welche ein T-Rohr gesetzt wird; dieses trägt einerseits einen längeren, engen Gummischlauch, der über *b* zu schieben ist, andererseits einen kurzen Gummischlauch nebst Quetschhahn. Ein einmaliges Saugen genügt, um den zur schnellen Füllung mehrerer Pyknometer ausreichenden Unterdruck zu erzeugen.

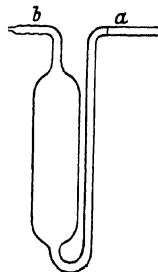



Fig. 138. Pyknometer nach OSTWALD

Das gefüllte Pyknometer wird fast vollständig in ein Bad getaucht und so auf die gewünschte Temperatur gebracht; hierbei stellt man den Meniskus auf die Marke *a* ein. Steht der Meniskus über *a* hinaus, so berührt man die kapillar ausgezogene Spitze von *b* mit Fließpapier (Rißstelle, am sichersten Bodenfläche eines Röllchens), enthält dagegen das Pyknometer zu wenig Flüssigkeit, so berührt man *b* mit einem Tropfen der Flüssigkeit, der an einem Glasstabe hängt.

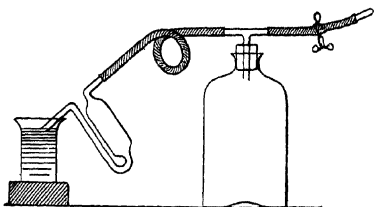



Fig. 139. Füllen des Pyknometers

Wird das Pyknometer erstens leer, zweitens mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllt und drittens mit der zu messenden Flüssigkeit bei derselben Temperatur gefüllt gewogen, so hat man unter Berücksichtigung von S. 220 und 221 die erforderlichen Daten um die Dichte der Flüssigkeit zu berechnen, und zwar für die Temperatur, bei der das Pyknometer bis zur Marke eingestellt wurde.

Je nach der angestrebten Genauigkeit macht man die Apparate größer oder kleiner; für sehr exakte Messungen kann man bis zu 30 cm³ hinauf,

[1]) J. pr. Ch. **16**, 386. 1877. Die alte Form von SPRENGEL, aus geschmolzenem Quarz angefertigt, also von praktisch temperaturunabhängigem Fassungsraume, hat sich (nach Privatmitteilung von Prof. W. A. ROTH) sehr gut bewährt.

für solche von mittlerer Genauigkeit (± 0,0001) auf 5 cm³ herabgehen. Einer Vergrößerung der Genauigkeit wird eine Grenze weniger durch die Wägungsfehler als durch die der Temperatur gesetzt[1]); könnte man diese vermeiden, so würden Pyknometer von 200 g Inhalt eine Genauigkeit bis ± 0,0002% erreichen lassen, doch würde eine solche durch andere Einflüsse illusorisch gemacht werden[2]).

Die Apparate nach dem Pipettenprinzip haben vor den Maßkolben den großen Vorzug der leichten Füllung, Entleerung und Reinigung. Zu letzterem Zweck spült man nach dem Aussaugen oder Ausblasen der Flüssigkeit (die stets durch den weiteren Arm *a* gehen soll) einigemal mit Wasser nach und erwärmt das Pyknometer, während ein schneller Luftstrom durchgesaugt wird, durch stetiges Hin- und Herbewegen hoch über einer Flamme; das Trocknen erfolgt so in wenigen Minuten.

Bei sehr genauen Bestimmungen hat man darauf zu achten, daß das Glas, wenn es durch die Wärme ausgedehnt war, sein ursprüngliches Volum beim Erkalten nicht sofort wieder annimmt[3]). Da wegen des schnellen Trocknens eine Erwärmung nicht wohl zu umgehen ist, so mache man es sich zur Regel, diese Erwärmung längere Zeit (unter Umständen einige Tage, vgl. das S. 102 Gesagte) vor jedem Gebrauch vorzunehmen. Es ist also prinzipiell jedenfalls sicherer, die Erwärmung zu vermeiden; die Reinigung und Trocknung des Pyknometers kann dann durch folgeweise Anwendung von Wasser, Alkohol und Äther geschehen, und dieser durch einen Luftstrom sehr schnell zum Verdampfen gebracht werden. Jedoch ist hierbei große Vorsicht erforderlich, da nicht frisch destillierter Äther nur zu leicht merkliche Rückstände beim Verdampfen hinterläßt.

Liegt die Versuchstemperatur unter der des Wägezimmers, so muß das Austreten der Flüssigkeit nach Entfernung aus dem Bade verhindert werden. Zu diesem Zwecke kann man die Form (Fig. 140) benutzen. Das Instrument wird von *b* aus mit Hilfe eines angesetzten Hebers *a* gefüllt und kann, nach der Einstellung, bei *b* und *c* durch die Kappen *e* verschlossen werden. Die Marken liegen bei *d* und sollen einen kleinen Spielraum gewähren, da man

[1]) Dies gilt insbesondere von solchen Pyknometerformen, die nicht in einem Thermostaten untergebracht werden können.

[2]) Genauigkeiten auf weniger als 0,001% erfordern die Berücksichtigung des Luftauftriebes.

[3]) Im Laufe längerer Zeit verändert jedes Glasgefäß sein Volumen, und zwar tritt meist eine Abnahme ein. Während man bei Pipetten im allgemeinen diesen Effekt vernachlässigen darf, ist das bei genauen Pyknometern nicht mehr erlaubt, da der Fehler die relative Größe von 10^{-5} erreichen kann. Vgl. SCHLOESSER, Ch. Ztg. **33**, 1105. 1909.

nicht wie bei der einfachen Form bequem auf eine bestimmte Linie einstellen kann[1]).

Wägung von Glasgefäßen. Glas ist ein Material, welches je nach der vorangegangenen Behandlung merklich verschiedenes Gewicht zeigen kann. Denn es ist an seiner Oberfläche mit einer Schicht adsorbierten Wassers bedeckt, welches einen äußerst geringen Dampfdruck hat, bei höherer Temperatur aber fortgeht; je nachdem man das Glas mit dieser Wasserschicht oder ohne sie wägt, erhält man verschiedene Zahlen.

Fig. 140. Pyknometer mit Ausdehnungsraum

Man erhält übereinstimmende Wägungen, wenn man das Glas, bevor es auf die Waage gebracht wird, befeuchtet und mit weichen Leintüchern oder Josefpapier (in photographischen Handlungen käuflich) abtrocknet; man bringt es so mit dem Maximum der Wasserschicht zur Wägung. Nur in solchen Fällen, wo diese Behandlung ausgeschlossen ist, soll man von dieser Regel abgehen: natürlich muß man stets, da das Glas meist als Gefäß für einen Stoff dient, dessen Gewicht aus dem Unterschiede des leeren und des gefüllten Gefäßes ermittelt werden soll, beide Wägungen nach gleicher Vorbehandlung des Glases ausführen. Je besser, d. h. je härter und schwerer löslich ein Glas ist, desto dünner und konstanter ist unter gleichen Umständen die Wasserhaut.

Dichtebestimmung mit der Pipette. Sehr schnelle Bestimmungen, besonders wäßriger Lösungen, lassen sich auf $1^0/_{00}$ genau mittels einer gewöhnlichen Pipette von 10 cm^3 und weniger ausführen, indem man den Pipetteninhalt in ein tariertes Wägegläschen fließen läßt und die Gewichtszunahme bestimmt.

Hydrostatische Waage. Das stets gleiche Flüssigkeitsvolum läßt sich ferner noch durch Eintauchen eines Körpers in die Flüssigkeit zur Wägung bringen, indem man entweder den Tauchkörper an der Waage befestigt und seinen Gewichtsverlust in der Flüssigkeit bestimmt, oder die Flüssigkeit auf der Waage ins Gleichgewicht bringt und ihre Gewichtszunahme nach dem Einsenken des Tauchkörpers ermittelt. Letztere Methode ist aus

[1]) Vgl. auch die ganz ähnliche Form von Riedel, Z. physikal. Ch. **56**, 245. 1906, ferner Leimbach, J. pr. Ch. (2), **66**, 475. 1903; Fajans u. Lembert, Z. anorg. Ch. **95**, 300. 1916; Klason u. Norlin, Ref. Chem. Ztrblt. **1906**, II, 1481; J. Freund, Z. physikal. Ch. **66**, 569. 1909.

mehrfachen Gründen weniger zweckmäßig und daher auch weniger gebräuchlich; sie wird in der Tat nur in Ausnahmefällen Anwendung finden.

Indes ist auch das erste Verfahren im allgemeinen weder genauer, noch bequemer als das mit dem Sprengelschen Pyknometer und hat insbesondere den Nachteil, daß alle Strömungsbewegungen während der Wägung Fehler bedingen würden, deren Betrag sich nicht abschätzen läßt, da die Temperatur der Flüssigkeit schwer mit Genauigkeit gleichförmig zu machen ist. Unter besonders günstigen Bedingungen kann aber das Verfahren sehr genau sein[1]).

In einer besonderen Form ist indessen die Methode für annähernde Bestimmungen (auf drei geltende Ziffern) von F. Mohr sehr bequem gestaltet worden. Teilt man nämlich den Arm der benutzten Waage in zehn gleiche Teile und stellt sich Reitergewichte her, deren Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Senkkörpers (eines ganz kurzen Thermometers, das an einem platinierten[2]) und, wenn lange nicht gebraucht, mit einer Spur Alkohol befeuchteten, dünnen Platindrahte hängt) in Wasser resp. einem Zehntel und einem Hundertstel des Gewichtsverlustes gleich sind, so kann man das spezifische Gewicht durch unmittelbare Ablesung bestimmen[3]).

Damit die Waage im Wasser im Gleichgewicht ist, muß man ein Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Schwimmers in Wasser an den Haken hängen, welcher den Schwimmer trägt. Ein zweites gleiches Gewicht in der Gestalt eines Reiters kann auf dem Waagebalken so lange verschoben werden, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Dies gilt für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind; bei leichteren Flüssigkeiten wird das erste Gewicht vom Haken entfernt.

Um die Stellung des Reiters genauer zu bestimmen, ist der Waagebalken durch Einkerbungen in zehn gleiche Teile geteilt, und der Reiter wird in die Kerbe gehängt, welche seiner wahren Stellung nach der Seite der Mittelachse zunächst liegt. Alsdann wird mit einem Reiter von zehnfach geringerem Gewicht ähnlich verfahren, der Hundertstelreiter pflegt zwischen zwei angrenzenden Abteilungen des Waagebalkens eben nur einen kleinen Unterschied erkennen zu lassen, so daß man seine Stellung nur auf eine ganz kleine Abteilung bestimmen kann. Schreibt man die von der Mittelachse aus gezählten Nummern der Einkerbungen, in denen die Reiter hängen, folgeweise als Dezimalen für den ganzen, den Zehntel- und den Hundertstelreiter auf, indem man, je nachdem das erste Gewicht im Haken

[1]) Siehe darüber Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 185. 1895.

[2]) Siehe „Elektrische Leitfähigkeit".

[3]) Die von Westphal konstruierte Form der Mohrschen Waage hat nur zwei Achsen und befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Schwimmer in der Luft hängt.

hängt oder nicht, mit 1 oder 0 beginnt, so hat man das gesuchte spezifische Gewicht der Flüssigkeit, wie sich leicht aus dem Hebelsatz ergibt.

Eine recht zweckmäßige Änderung hat die MOHRsche Waage durch REIMANN erfahren, welcher zwischen den Waagebalken und den Schwimmkörper eine Waageschale einschaltete und den Schwimmkörper genau 1 cm^3 oder 10 cm^3 groß machte. Dies gelingt, indem man ihn etwas zu groß anfertigt, und einen zu diesem Zweck vorgesehenen massiven Glasansatz so lange abschleift, bis das am Gewichtsverlust von genau 1 resp. 10 g erkennbare richtige Volum vorhanden ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß man gewöhnliche Gewichtssätze benutzen kann, indem das aufgelegte Gewicht unmittelbar nach Anbringung des Dezimalkommas das spezifische Gewicht ergibt. Die Waage ist auch zweiachsig, die Teilung des Balkens fällt fort.

Eine Anwendung dieses Prinzips für geschmolzene Salze hat E. BRUNNER[1]) gemacht.

Der versenkte Schwimmer. Zu dem eben erwähnten Verfahren in nächster Beziehung steht eine ungemein empfindliche Methode, zwar nicht das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen, wohl aber, wenn es durch Verdünnen oder dgl. veränderlich ist, einen bestimmten Wert desselben zu erkennen.

Schwebt in einer Flüssigkeit völlig untergetaucht ein Körper von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, den man am besten in der Gestalt einer hohlen Glaskugel mit angesetztem Schwanz aus massivem Glase herstellt, so genügen sehr kleine Unterschiede der Dichte, um ein Auf- und Absteigen zu bewerkstelligen.

Um von der Genauigkeit des Verfahrens eine Vorstellung zu geben, sei erwähnt, daß bei 18° eine Temperaturänderung von 0,03° mit einem Schwimmer von 2—3 cm^3 bereits einen sehr deutlichen Unterschied gibt. Dies entspricht etwa 5 Einheiten der sechsten Dezimale, und man wird bei entsprechender Sorgfalt bis auf 1 oder 2 Einheiten gelangen können[2]).

Stellt man sich ganze Sätze solcher Körper her, welche nach einer möglichst gleichteiligen Skala variieren, so wird sich das spezifische Gewicht sehr genau und rasch interpolieren lassen, da ein Teil der Kugeln schnell untersinkt, ein anderer oben schwimmt, eine aber an jeder Stelle der Flüssigkeit stehen bleibt oder sich nur langsam bewegt[3]).

---

[1]) Z. anorg. Ch. 38, 350. 1904, weitere Ausbildung für geschmolzene Metalle durch F. SAUERWALD. Vgl. dessen Lehrbuch der Metallkunde, 1929 bei J. SPRINGER.

[2]) Für Differenzbestimmungen an Lösungen hat G. MIE diese Methode noch verfeinert (BOLTZMANN - Festschr. S. 326, 1904).

[3]) Vgl. HEIN, Z. physikal. Ch. 86, 385. 1914.

Eine spezielle Anwendung dieses Prinzips für schwere Flüssigkeiten (2,24—3,55) bildet der Glaswürfelsatz von LINCK[1]).

Feste Körper. Die Messung von Volumen aus der Gestalt fester Körper ist nur in seltenen Fällen ausführbar, nämlich nur dann, wenn die Gestalt geometrisch hinlänglich genau definiert ist und eine genügende Messung der erforderlichen Größen gestattet. Dies wird bei Kugeln, Zylindern, Kegeln und prismatisch geformten Körpern zutreffen. Die erforderlichen Messungen kommen dann auf Längenbestimmungen heraus, über welche das Nötige oben (Kap. 2) mitgeteilt worden ist. Als einfachste, allerdings wenig genaue Methode bei unregelmäßig gestalteten, festen Körpern ist die unmittelbare Messung des Volums in einem geteilten Gefäß anzuführen. Man bringt in ein solches, z. B. ein unten zugeschmolzenes Bruchstück einer verunglückten Bürette, zunächst eine Flüssigkeit; liest ihren Stand ab, bringt den festen Körper hinein, wobei man sorgfältig die Luftblasen entfernt, und liest den neuen Stand ab; der Unterschied gibt das gesuchte Volum.

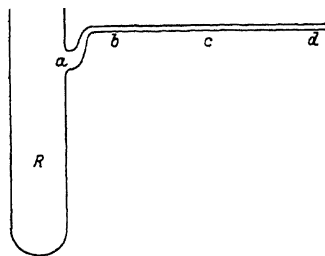



Fig. 141. Verdrängungspyknometer

Die Genauigkeit der Methode ergibt sich daraus, daß man unter solchen Umständen auf 0,02 cm³ wird ablesen können; beträgt also das verdrängte Volum 1 cm³, so ist die Bestimmung auf 2% genau; der prozentische Fehler ist ferner umgekehrt proportional dem verdrängten Volum.

Die Genauigkeit läßt sich mittels des in Fig. 141 dargestellten einfachen Gerätes wesentlich steigern. An ein Reagensrohr R setzt man bei a ein Kapillarrohr von möglichst konstantem Querschnitt an, das entweder selbst nach Millimeter geteilt ist oder eine Spiegelskala trägt. Man stellt das Gefäß so, daß das Seitenrohr schwach nach oben zeigt, und füllt es so weit mit einer passenden Flüssigkeit von kleinem Dampfdruck, die Glas gut benetzt — etwa Xylol oder Wasser mit etwas Wasserglas — daß sie bis b in das Ansatzrohr eintritt. Alsdann führt man vorsichtig das gewogene[2]) feste Objekt ein; der Meniskus verschiebt sich bis c. Hierauf läßt man aus einer kleinen Pipette ein bekanntes Volumen v der Flüssigkeit zufließen. Wenn dadurch der Meniskus bis d verschoben wird, so ist das

[1]) Ctrblt. Mineral. **1912**, 508.

[2]) Stellt man den kleinen Apparat auf die Schale einer Waage, so läßt sich die Wägung mit der Volumbestimmung vereinigen.

Volumen des Objektes gleich $v \cdot \frac{b\,c}{c\,d}$. Die Weite von R wählt man nach der Größe des Objektes, die Empfindlichkeit hängt dann von der Weite des Kapillarrohres ab, nur wenig von dessen Neigung. Zu achten hat man nur auf Temperaturgleichheit der Flüssigkeit, der Pipette und des Objektes, und auf Beseitigung von Luftblasen. Die Messung erfordert einige Minuten und kann ohne Schwierigkeit auf weniger als 1% genau ausgeführt werden.

Statt das verdrängte Flüssigkeitsvolum zu messen, kann man es wägen. Man wägt den Stoff trocken in einem Flaschenpyknometer, füllt bis zur Marke mit einer nicht lösenden Flüssigkeit von bekannter Dichte auf und wägt wieder. Sind das Gewicht des leeren Pyknometers und sein Inhalt bekannt, so ergibt eine leichte Rechnung das Volum des festen Stoffes. Die absolute Genauigkeit hängt von der Genauigkeit ab, mit welcher auf die Marke eingestellt werden kann, die prozentische ist auch bei diesem Verfahren umgekehrt proportional dem Volum des festen Körpers. Der wesentliche Vorzug gegenüber dem vorigen Verfahren besteht darin, daß man durch Auspumpen oder Auskochen etwaige Luftblasen sehr vollständig entfernen kann[1]).

Fig. 142. Flaschenpyknometer

Ist das Volum größerer Stücke des festen Stoffes zu messen, so bedient man sich des in Fig. 142 abgebildeten Pyknometers. Wenn der Hals nicht zu dünn im Glase ist, so ist bei sauber hergestellten Schleifflächen und nicht allzu zylindrischem Stopfen das Volum bis zur Mündung der Durchbohrung auf etwa $\pm$ 0,001 cm^3 definiert.

Als Flüssigkeit ist Wasser nicht zweckmäßig, da es schlecht benetzt und viele Stoffe löst; man kann in solchen Fällen manchmal eine gesättigte Lösung des Stoffes anwenden[2]). In den meisten Fällen werden flüchtige Kohlenwasserstoffe, Benzol oder wohlfeiler technisches Toluol, auch nicht zu leicht flüchtiger Petroleumäther, dienen können, welche gut benetzen und sich von den untersuchten Stoffen später leicht durch Abdunsten entfernen lassen.

[1]) Über Luft- und Wasserkondensation auf Pulvern vgl. Turner, Phil. Trans. 183, 523. 1833; Marignac, Oeuvr. I, 95; Stas, Oeuvr. I, 477; Guye u. Zachariades, C. r. 149, 1122. 1909; Guye u. Moles, J. Chim. physique 15, 360. 1917; Scott, Pr. chem. Soc. 25, 286. 1909; Richards u. Baxter, J. Am. chem. Soc. 32, 507. 1910. Vgl. auch Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl.

[2]) Über ein bei diesem Falle brauchbares Verfahren vgl. Andreae, Z. physikal. Ch. 82, 109. 1913.

Viel besser ist die indirekte Volumbestimmung der verdrängten Flüssigkeit nach dem archimedischen Prinzip aus dem Gewichtsverlust des eingetauchten Körpers (vgl. auch oben S. 238).

Diese hydrostatische Verdrängungsmethode läßt sich sowohl auf einzelne Stücke, die nicht zerkleinert werden sollen (wie z. B. Kristalle), wie auch auf kleine Bröckchen und Pulver anwenden. Im ersten Falle wird das Objekt zunächst in der Luft gewogen, sodann mittels eines feinen Platindrahtes, den man nach LUMMER und KURLBAUM galvanisch platiniert[1]) und ausglüht (KOHLRAUSCH), im Wasser hängend wieder gewogen. Für die zweite Operation wird am besten die Waage zunächst in das Gleichgewicht gebracht, nachdem der Platindraht am Haken derselben befestigt und so tief in das Wasser getaucht ist, wie dies später der Fall sein soll; man eliminiert auf diese Weise am sichersten den durch den Einfluß der kapillaren Anziehung bedingten Fehler.

Die Wägungen unter diesen Umständen pflegen weniger genau auszufallen, als wenn die Waage frei schwingen kann; der mögliche Fehler ist auf etwa 1 mg zu schätzen. Danach kann man leicht die Genauigkeit ermessen, welche für das Endergebnis zu erwarten ist: der mögliche Fehler beträgt etwa 0,001 cm^3; der prozentische Fehler ist also dem Volum des eingetauchten Stückes umgekehrt proportional.

Hat man es mit kleinen Brocken oder mit Pulver zu tun, so tariert man unter Wasser ein an einem Platindraht hängendes, passendes Gefäß, am zweckmäßigsten einen kleinen Platintiegel, bringt den Körper hinein und wiederholt die Wägung unter Wasser. In diesem Falle ist es zweckmäßiger, das Gewicht des Körpers hernach zu bestimmen, indem man den Tiegel nebst seinem Inhalt aus dem Wasser nimmt, das Wasser durch Abgießen und Verdunsten entfernt, und die erforderlichen Wägungen ausführt.

Bei der Anwendung von Brocken und Pulvern ist besondere Rücksicht auf die Entfernung anhaftender Luftbläschen zu nehmen. Verträgt es die Substanz, so ist Auskochen ein gutes Mittel; ist die hohe Temperatur gefährlich, so erreicht man dasselbe durch Auskochen unter vermindertem Druck oder durch Verdrängen der Luft mittels eines Dampfes, der dann seinerseits durch Evakuieren leichter entfernt werden kann als die Luft. So hat BERKELEY[2]) für Salze mit gutem Erfolge Tetrachlormethan angewendet.

---

[1]) Siehe weiter unten bei „Elektrische Leitfähigkeit". Noch leichter gleitet der Draht durch die Wasseroberfläche, wenn er mit ein wenig Amylacetat oder einer ähnlichen Flüssigkeit von kleiner Oberflächenspannung und geringer Wasserlöslichkeit befeuchtet ist.

[2]) Ann. Physik. Beibl. **31**, 395. 1907.

Mit besonderer Sorgfalt hat man bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Stoffe auf die gute Definition der untersuchten Objekte zu achten. In den meisten Fällen handelt es sich um kristallisierte Stoffe, Naturprodukte oder künstliche. Nun pflegen Kristalle bei ihrer Bildung fast ausnahmslos Mutterlauge einzuschließen, Höhlungen entstehen zu lassen usw., so daß die Beschaffung gut definierten, d. h. hinreichend einheitlichen Materials sehr erhebliche Schwierigkeiten macht. Auf die groben, die übrigen Unsicherheiten meist weit übersteigenden Fehler, welche hierdurch bedingt werden, hat RETGERS[1]) besonders energisch hingewiesen; in der Tat zeigt ein Blick auf die von F. W. CLARKE[2]) mit großer Geduld und Vollständigkeit gesammelten Daten, wie unglaublich groß die Unterschiede selbst bei gewöhnlichen, leicht „rein" zu erhaltenden Salzen sind; Unterschiede von 3—5% sind nicht selten, und sind fast völlig auf die schlechte Beschaffenheit des Versuchsmaterials zurückzuführen.

Volumeter. Das Volumeter dient zur Ermittlung der durch ein Objekt von unbekanntem Volumen verdrängten Menge eines Gases, gewöhnlich Luft. Es bietet die Vorteile sehr bequemer und rascher Arbeitsweise, und erlaubt, wenn es für Anwendung variabler Gasdrucke eingerichtet ist, die Ausführung mehrerer unabhängiger Wiederholungen der Messungen unter je einem anderen Drucke, so daß durch Ziehung des Mittelwertes die Genauigkeit vergrößert werden kann. Sein Hauptnachteil ist die Möglichkeit der Gaskondensation auf festen, besonders auf porösen Versuchsobjekten, die zu große Dichte vortäuschen kann[3]). Über seine Konstruktion und Handhabung vgl. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik; MÜLLER-POUILLET, Physik; FRICK-LEHMANN, Physikalische Technik.

Methode des Schwebens. Für unsere Zwecke ist keine Methode der Dichtebestimmung bei festen Körpern geeigneter, als die zuerst von DAVY angegebene „Methode des Schwebens". Diese beruht darauf, daß man durch Vermischung zweier Flüssigkeiten, von denen die eine leichter, die andere schwerer ist als der zu untersuchende Stoff, eine Flüssigkeit von gleicher Dichte herstellt, wie der feste Stoff, was man am Schwebenbleiben des letzteren in der Flüssigkeit erkennt. Die Dichte der Flüssigkeit wird dann nach den besprochenen Methoden am einfachsten mittels der Pipette bestimmt.

Leider ist das sonst vorzügliche Verfahren nicht allgemein anwendbar, weil es an Flüssigkeiten von genügend hohem spezifischen Gewicht fehlt[4]).

[1]) Z. physikal. Ch. 3, 289. 1889.

[2]) Constants of Nature I, 1888.

[3]) Vgl. Anm. 1, S. 24.

[4]) Körper von großem spezifischen Gewicht können durch eine Glasklammer zum Schweben gebracht werden. SOMMERFELDT, Ctrblt. Mineral. 1910, 482. — Über Vorsichtsmaßregeln vgl. RETGERS, Z. physikal. Ch. 4, 189. 1889.

Am geeignetsten hat sich bisher Methylenjodid (von V. GOLDSCHMIDT vorgeschlagen) erwiesen, dessen spezifisches Gewicht 3,3 ist[1]), durch Verdünnen mit Benzol, zweckmäßiger Toluol oder Xylol, kann man es bis auf 0,9 vermindern. Stoffe, welche von diesen Flüssigkeiten angegriffen oder aufgelöst werden, wie namentlich organische Verbindungen, können in wäßrigen Lösungen von Kaliumquecksilberjodid oder Bariumquecksilberjodid (bis $d = 3{,}5$) untersucht werden. Da solche Stoffe meist kein hohes spezifisches Gewicht haben, so wird man hier kaum jemals an die Grenze der Möglichkeit des Verfahrens gelangen. Doch muß man gut auf Entfernung von Luftbläschen achten.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, daß man in einem passenden Gefäß (einem kleinen Stöpselzylinder) den zu untersuchenden Stoff in Gestalt eines gröblichen Pulvers mit einem passend erscheinenden Gemisch von Methylenjodid und Toluol übergießt und, je nachdem das Pulver auf dem Boden liegen bleibt oder oben schwimmt, erstere oder letztere Flüssigkeit zufügt, zuerst in größeren Gaben, zuletzt tropfenweise, bis das Schweben erreicht ist. Bei der ungemeinen Feinheit dieser Reaktion erreicht man das absolute Schweben meist nicht, da schon die langsamen Temperaturänderungen, welche die Flüssigkeit im allgemeinen erfährt, eine Umkehrung der Bewegung bewirken. Man begnügt sich also mit sehr langsamen Bewegungen auf- oder abwärts, oder nimmt als Endreaktion die Erscheinung, daß einige wenige Partikel sinken, während die meisten langsam aufsteigen. Zu empfehlen ist Einsetzen des Zylinders in ein WEINHOLD-gefäß mit Wasser und Thermometer.

Diese Temperaturänderungen kann man übrigens benutzen, um kleine Dichteänderungen des Mediums zu bewirken, wodurch, wenn dessen Ausdehnungskoeffizient von dem des festen Stoffes genügend stark abweicht, der gleiche Effekt erzielt werden kann, wie durch Änderung der Zusammensetzung[2]).

RETGERS hat (a. a. O.) die Einzelheiten dieses Verfahrens mit großer Ausführlichkeit erörtert, und insbesondere dargelegt, daß fast ausnahmslos angenommen werden darf, daß die schwersten Teilchen, die zuletzt zum Aufsteigen kommen, die reinsten sind. Denn die gewöhnlichen Fehler der Kristalle, Mutterlaugeneinschlüsse und Höhlungen, bedingen, da die Mutter-

[1]) Billiger und beständiger, aber weniger dicht ist Acetylentetrabromid: MUTH-[illegible], Z. physikal. Ch. 29, 176. 1899. Über Flüssigkeitskombination bis d = 3,7 siehe RETGERS, daselbst 11, 328. 1893, ferner KAHLBAUM, ROTH u. SIEDLER, Z. anorg. Ch. 29, 209. 1902; MERWIN, Am. J. Sci. 32, 425. 1911, und besonders [illegible] Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 368, bis d = 5,3.

[2]) Vgl. RIESENFELD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 4072. 1905.

lauge fast stets leichter ist als die Kristallsubstanz, eine Verminderung des spezifischen Gewichts; Ursachen zu einer Vermehrung desselben lassen sich dagegen nicht absehen, wenn sie chemisch rein sind. Man wird daher auf die zuerst aufsteigenden Teilchen keine Rücksicht nehmen, sondern sich an die schwersten halten.

Gase und Dämpfe. Allgemeines über das spezifische Gewicht und Volum derselben. Der Begriff der Dichte oder des spezifischen Gewichts wird bei Gasen[1]) teilweise anders definiert als bei festen und flüssigen Stoffen. Zunächst wird als absolute Dichte eine Größe bezeichnet, welche der früheren Definition entspricht: sie ist die Masse des in der Volumeinheit enthaltenen Gases, wobei erstere in Grammen, letztere in Kubikzentimetern auszudrücken ist. Da aber das Volum der Gase mit Druck und Temperatur sich stark ändert, so muß weiterhin ein Normalzustand definiert werden, in welchem das Gas gemessen werden soll. Als Normaltemperatur gilt 0° C, die Temperatur des schmelzenden Eises. Als Normaldruck gilt der Druck von 76 cm Quecksilber (von 0° in Meereshöhe, und unter 45° geogr. Breite), welcher aber schlecht definiert ist[2]); theoretisch bei weitem vorzuziehen ist der Druck von 1000000 Dynen pro Quadratzentimeter, welcher sehr angenähert 75 cm Quecksilber beträgt[3]).

Unter normalen Umständen (bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck) wiegt 1 cm^3 Luft 0,001293 g, 1 cm^3 Sauerstoff wiegt 0,0014289 g und 1 cm^3 eines beliebigen Gases, dessen Molargewicht M ist, wiegt

$$\frac{M}{32} \times 0{,}0014289 = 0{,}000044653\ M\text{[4])}.$$

Man bedarf dieser Zahlen, wenn man aus dem gemessenen Volum eines bekannten Gases das Gewicht zu bestimmen hat; es wird zunächst, gemäß der Gleichung

$$76\,(1 + 0{,}003662\ t)\text{'}$$

das auf 0° und 76 cm Druck reduzierte Volum v_0 des bei dem Druck p (in Zentimeter Quecksilber) und der Temperatur t° C gemessenen Gases,

[1]) OSTWALD, Grundriß der allgem. Chem. 6. Aufl. S. 26 ff.

[2]) Da das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm^2 Querschnitt mit der geographischen Breite und der Meereshöhe des Ortes veränderlich ist, so ist bei sehr genauen Messungen darauf Rücksicht zu nehmen. Vgl. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem. I, 165.

[3]) Vgl. Kap. 7.

[4]) Bei idealem Verhalten würde 1 cm^3 Sauerstoff 0,0014278 g wiegen.

welches das Volum v in Kubikzentimeter ablesen ließ, berechnet, und der erhaltene Wert mit dem abgegebenen Faktor multipliziert.

Neben dieser absoluten Dichte wird noch eine andere Gas- und Dampfdichte benutzt, welche als das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume des fraglichen Gases und von atmosphärischer Luft (beide bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen) definiert wird. Dieses Verhältnis ist wegen des übereinstimmenden Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur unabhängig von dem (gemeinsamen) Wert der letzteren, und dient daher sehr zweckmäßig zum Ausdruck für das Verhältnis zwischen Raum und Masse.

An Stelle der Luft kann jedes andere Gas benutzt werden. Für chemische Zwecke dient ein imaginäres Gas, welches zweiunddreißigmal so leicht wie Sauerstoff ist. Da die relativen Gasdichten sich verhalten, wie die Molargewichte, so ist es offenbar am einfachsten, sie numerisch gleich den Molargewichten zu machen; das Molargewicht des Sauerstoffs aber ist 32. Von diesem imaginären Gase würde 1 cm³ bei 0° und idealem Verhalten 0,000044619 g wiegen. Ist daher das Gewicht eines Gases gleich g, und sein reduziertes Volum gleich v_0, so ist das Molargewicht M

$$M = \frac{g}{0{,}000044619\, v_0} = 22414 \frac{g}{v_0}.$$

Das Volum von 32 g Sauerstoff im Idealzustande ist 22414 cm³. Den gleichen Raum nimmt ein Gramm-Molargewicht oder ein Mol jedes idealen Gases bei 0° und 76 cm Druck ein. Bei der Temperatur t ist dieses gemeinsame Molarvolum unter demselben Drucke

$$V = 22414\,(1 + 0{,}003662\, t)\ \text{cm}^3.$$

Bestimmung der Gasdichte. Die Dichte eines bei Zimmertemperatur noch vollkommen gasförmigen Stoffes wird meistens derart bestimmt, daß man die Masse eines bekannten Volums durch Wägung ermittelt. Zur Herstellung bestimmter Volumina dienen Glaskölbchen, die mit kleinen, aber gut schließenden Hähnchen versehen sind. Ihr Inhalt (inkl. Hahnstopfendurchbohrung!) wird durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber (Füllung durch Auspumpen nach S. 235) bestimmt; der Inhalt braucht bei Messungen von mittlerer Genauigkeit ($\pm$ 2%) unter Umständen nur 3—10 cm³ groß gewählt zu werden.

Man wägt das Kölbchen erstens in möglichst luftleerem Zustand, zweitens mit dem fraglichen Gas gefüllt. Die Differenz ergibt das Gewicht des Gases. Durch Division mit dem Voluminhalt erhält man die Dichte. Waren Druck und Temperatur des Gases im Moment, wo der Hahn abgedreht wurde, bekannt, so liegen alle Daten vor, um die Dichte im Normalzustand zu be-

rechnen. Um die Unterschiede des Atmosphärenauftriebes bei den einzelnen Wägungen zu eliminieren, dient als Hauptgegengewicht ein zugeschmolzenes Kölbchen, dessen Gesamtvolum möglichst gleich dem Gesamtvolum des Meßkölbchens ist, und dessen Oberfläche immer ebenso behandelt wird wie die des Hauptgefäßes.

Zum Evakuieren verwendet man eine Hochvakuumpumpe (vgl. S. 254), erwärmt dabei das Kölbchen ein wenig und läßt es mindestens einige Stunden an der Pumpe, da die letzten Luftreste sehr langsam weggehen.

Bei der Wägung des luftleeren Kolbens kann Änderung des Volumens durch äußeren Überdruck und infolge davon Auftriebsänderung eintreten. Bei sehr leichten Gasen (Wasserstoff) kann der dadurch verursachte Fehler 1% betragen[1]). Über Verwendung einer Mikrowaage für solche Bestimmungen vgl. Aston[2]).

Umgekehrt kann ein Glashohlkörper nach dem Auftriebsprinzip (vgl. S. 238) als Schwimmer in dem Gase zur Dichtebestimmung dienen. Ein solches Gasbaroskop eignet sich gut zur Ermittlung von Dichteänderungen. In der Technik gebräuchlich ist die nach diesem Prinzip arbeitende Gaswaage von Lux, ein sehr fein arbeitendes, ganz aus Glas gebautes Instrument hat Gray[3]) angegeben.

In neuerer Zeit ist dieses Instrument durch A. Stock[4]) (Schwebewaage) auf eine bequeme und relativ einfache Form gebracht worden. Der Balken ruht wie bei gewöhnlichen Waagen auf einem Lager, und zwar nicht mit einer Schneide, sondern mit zwei feinen Stahlspitzen auf Stein; er ist in ein Glasrohr eingeschlossen, das evakuiert und mit dem Versuchsgase gefüllt werden kann, und trägt auf einer Seite einen kleinen Hohlkörper, auf der anderen ein massives Gegengewicht mit Spitze zur Beobachtung der Einstellung. Ein eingelassenes Thermometer dient zur Temperaturbestimmung, der Gasdruck wird außerhalb gemessen, der Auftrieb durch Beobachtung

[1]) Über Einzelheiten siehe Rayleigh, Pr. Roy. Soc. **55**, 340. 1899 u. Morley, Z. physikal. Ch. **20**, 68, 242, 417. 1896; Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen 1905, Perman u. Davies, Pr. Roy. Soc. A 78. 1906; Guye, Mém. Soc. Physique Genève **35**, 547. 1908; Scheuer, J. Chim. physique **8**, 289. 1910 und die Atomgewichtsuntersuchungen an Gasen von R. Wh. Gray, Ph. A. Guye, E. Moles u. a.; letztere im J. Chim. physique; s. a. Berichte der Deutschen Atomgewichtskommission; ferner M. Beckers, J. Am. chem. Soc. **51**, 2042. 1929.

[2]) Pr. Roy. Soc. A. **89**, 439. 1914.

[3]) Ref. Z. Instr. **27**, 59. 1907; vgl. auch Jaquerod u. Tourpain, C. r. **151**, 666. 1910; Taylor, Physic. Rev. **10**, 653. 1917.

[4]) A. Stock u. G. Retter, Z. physikal. Ch. **119**, 333. 1926; **124**, 204. 1926; **126**. 177. 1927. — A. Stock, ebenda **139**, 47. 1928. — Vgl. auch A. Smits u. R. Purcell, J. chem. Soc. London **1928**, 2936, 2409.

der Schwingung oder, bei neuen Formen, durch einen Elektromagneten kompensiert[1]), so daß man das Resultat durch die nötige Stromstärke ausgedrückt erhält. Man eicht mit einem Gase bekannter Dichte. Mit wenigen Kubikzentimetern kann man bereits auf 1% genaue Resultate erhalten, Präzisionsformen — aus Quarz hergestellt — arbeiten bis auf 0,01% genau. Die Empfindlichkeit hängt vom Druck nur wenig ab, jedoch muß, besonders zur Vermeidung von Gasbewegungen, die Temperatur durchweg gleichmäßig sein; eventuell also die Waage mit einem Thermostaten umgeben werden.

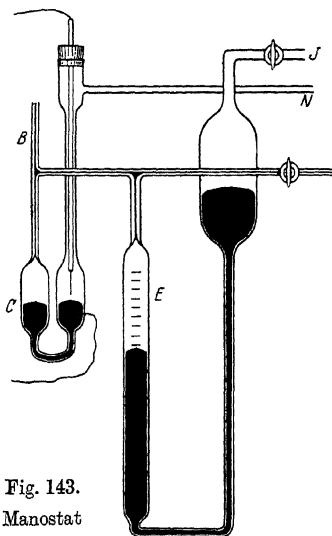



Fig. 143. Manostat

Man kann mit der Waage auch Gasgemische analysieren, indem man alle Komponenten bis auf eine nach ihren Dampfdrucken in Bädern kondensiert und jede einzeln untersucht.

Bisweilen soll ein Raum, in dem sich dauernd Gas entwickelt, zwecks Messung dieser Menge unter konstantem Druck erhalten werden. Hierfür eignet sich eine Manostatenanordnung nach BRÖNSTED und PEDERSEN[2]) (Fig. 143).

Der Hauptraum ist an das Rohr B angeschlossen, von dem eine Leitung zur Gasbürette E führt. Parallel dazu liegt der Regulierungsmechanismus G. Sobald durch Überdruck der elektrische Kontakt in C rechts betätigt wird, beginnt bei J eine Pumpe zu saugen, bis der Kontakt wieder unterbrochen ist. Die Höhe des konstanten Druckes ist durch die Lage des Kontaktes in C, eventuell unter Hinzunahme eines bei N wirkenden Unter- oder Überdruckes, einzustellen.

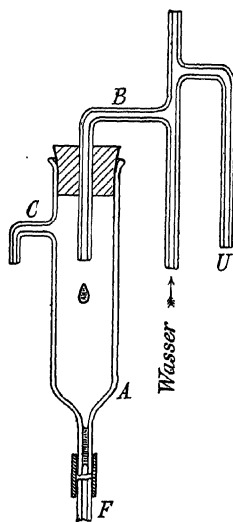



Fig. 144. Luftansauger

[1]) Vgl. ÅNGSTRÖM, Öfvers. Akad. Stockholm 1895, 643; G. URBAIN, C. r. 154, 1471. 1912.

[2]) Z. physikal. Ch. 108, 189. 1924.

Arbeiten mit Gasen. Luftströme. Einen beliebig lange dauernden Strom atmosphärischer Luft zum Trocknen, für Dampfdruckbestimmungen u. dgl. erzeugt man durch elektrolytisch entwickeltes Knallgas (vgl. Kap. 18) oder auch, doch weniger bequem, durch den beistehend abgebildeten kleinen Apparat (Fig. 144, KEKULÉ). Durch das enge Gasrohr *B* wird Wasser zugeführt, so daß es in einzelnen Tropfen herabfällt; an das untere Ende der Pumpe *A* ist ein möglichst langes, enges Fallrohr *F* gesetzt, in welchem die Wassertropfen herabgleiten, wobei sie ihr mehrfaches Volum Luft mitnehmen. Soll der Apparat lange Zeit ununterbrochen und gleichförmig wirken, so muß *B* mit einem Überlaufrohr *U* verbunden werden, in welchem eine konstante Druckhöhe erhalten wird. Bei *C* erhält man eine Saugwirkung. Je geringer der Unterdruck ist, der beansprucht wird, um so mehr Luft schafft die Pumpe; sie ist daher nur für geringe Saugwirkungen anzuwenden.

Will man sich derselben Pumpe zum Erzeugen von Druckluft (mit geringem Überdruck) bedienen, so läßt man sie bei *C* offen, und führt das Fallrohr *F* in ein Gefäß wie Fig. 145 oder 146. In diesem scheiden sich Luft und Wasser, welche durch *F* zugeführt werden, erstere wird im Gefäße gesammelt, letzteres läuft über den Rand des Zylinders oder durch das Rohr ab.

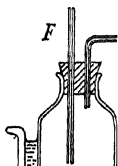
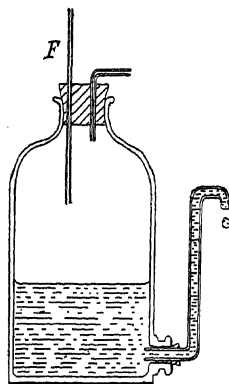
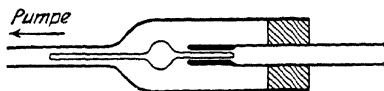



Fig. 145. Fig. 146.
Drucklufterzeuger

Handelt es sich um die Erzeugung größerer Druckunterschiede, so benutzt man die mit der Wasserleitung zu verbindenden Wasserluftpumpen, die aus Glas oder Messing gefertigt in den Handel kommen. Jene sind wegen ihrer Durchsichtigkeit und Wohlfeilheit vorzuziehen; ihre Zerbrechlichkeit kommt wenig in Betracht. Sie werden in sehr verschiedenen Formen hergestellt; im Leipziger Laboratorium haben sich die Formen von WETZEL und von HANFF & BUEST gut bewährt. Die einzelnen Exemplare sind oft recht verschieden in der Wirkung; man sucht sich mit Hilfe eines Manometers aus einem Vorrat das beste aus. Der erreichbare Saugunterdruck ist 10—20 mm Hg.

Die Wasserluftpumpen werden mit Hilfe von Druckschlauch (Gummischlauch mit Einlagen oder auch Hülle von Leinwand), den man mit besponnenem Kupferdraht festbindet, an dem Wasserhahn befestigt.

Zum Schutze gegen Eintritt von Wasser in die Apparate beim etwaigen Versagen der Pumpe oder versehentlichem Abstellen des Wassers schaltet man in die Leitung ein Rückschlagventil ein. Im Handel sind verschiedene Formen erhältlich, doch ist es auch leicht selbst herzustellen, z. B. nach Form Fig. 147[1]), dessen Wirkung ohne Beschreibung klar ist. Das Eintrittsrohr ist innen mit Kautschukschlauch versehen.

g. 147. Rückschlagventil

Setzt man das untere Ende der Wasserluftpumpe in eine am Boden tubulierte Flasche von 2 l oder mehr, an deren Tubus der Ausfluß des Wassers durch einen Hahn geregelt werden kann, so erhält man ein ziemlich wirksames Gebläse (Fig. 148). Man regelt den Ausflußhahn so, daß bei der Tätigkeit die Flasche etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllt bleibt. Ebenso kann man die Fig. 145 und 146 skizzierten Apparate verwenden, nur muß man die Dimensionen der Apparate in vertikaler Richtung vergrößern und das Abflußrohr in Fig. 146 sehr weit wählen. Der Druck, der zum Betreiben eines mittleren Gebläses erforderlich ist, beträgt, beiläufig gesagt, zirka 30 cm Wasser. Sowohl für Saug- wie für Druckwirkung eignen sich sehr gut die im Handel zu habenden mechanischen Gebläse, die durch einen Elektromotor angetrieben werden.

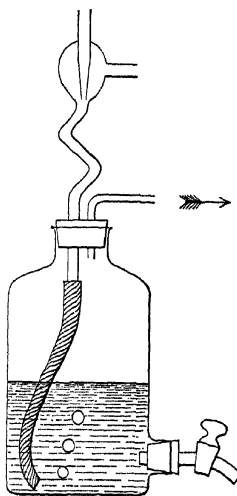



Fig. 148. Wassergebläse

Zur vorübergehenden Herstellung größerer Drucke (bis 5 Atmosphären) dienen zweckmäßig Fahrradpumpen, mit deren Hilfe Luft in Champagnerflaschen komprimiert wird (BECKMANN). Für noch höhere Drucke benutzt man die auf 100 Atmosphären komprimierte Luft, welche in Stahlflaschen käuflich ist.

Druckregelung. Handelt es sich darum, den Druck eines Luftstromes konstant zu erhalten, so zweigt man von der Hauptleitung eine Nebenleitung zum Regulator ab. Dieser besteht, wenn es sich um Überdruck handelt, einfach aus einer Glasröhre, welche in einen mit Wasser gefüllten, oben offenen Standzylinder eingesenkt ist (Fig. 149). Der Überdruck wird durch die Tiefe h der Röhrenmündung unter der Wasseroberfläche bestimmt,

[1]) Vgl. auch E. v. BAHR, Physikal. Z. 14, 908. 1913.

indem jeder Überschuß an Gas durch das Rohr entweicht. Ist dagegen ein Unterdruck konstant zu halten, so benutzt man eine MARIOTTEsche Flasche (Fig. 150), welche an die Leitung geschaltet ist. Wirkt die Pumpe zu stark, so tritt Luft durch die beiderseits offene Röhre ein, und es erhält sich der konstante Unterdruck. Damit derartige Regulatoren ihren Zweck erfüllen, macht man die Röhren ziemlich weit und regelt den Strom so, daß eine langsame Folge von Blasen auftritt[1]).

Fig. 149. Überdruckregler

Für Luft kann man ganz allgemein die Manostaten (S. 292) anwenden.

Zur Druckregulierung können häufig auch Vorrichtungen dienen, die nach demselben Prinzip eingerichtet sind, wie die Thermoregulatoren für Gasheizung. Durch den Überdruck wird ein bewegliches Glied betätigt, welches den Austritt des Gases um so mehr hemmt, je größer der Überdruck ist. Hierzu dient eine kleine schwimmende Glocke, auf welcher ein Kegel befestigt ist, der in die Ausflußöffnung tritt; im oberen Teil der Glocke ist eine Öffnung für den Durchtritt des Gases angebracht. Je größer der Druck im Innern der Glocke ist, um so weiter tritt der Kegel in die Ausflußöffnung ein und hemmt entsprechend den Gasstrom. Man erhält solche Regulatoren[2]), welche zur Regulierung von Leuchtgasströmen dienen, in den Handlungen für Gas- und Wasserleitungsanlagen; sie sind gewöhnlich auf eine bestimmte Zahl von Litern pro Stunde geeicht und lassen sich nicht auf beliebige Mengen einstellen. Sehr brauchbar, weil einstellbar, ist der Regulator von MOITESSIER[3]).

Fig. 150. MARIOTTEsche Flasche

Nach gleichem Prinzip sind ähnliche „trockene" Regulatoren eingerichtet, welche statt der schwimmenden Glocke elastische Membranen enthalten, auf welche ein wechselnder Druck durch Gewichte oder Federn ausgeübt wird. Derartige Apparate sind gleichfalls insbesondere für Leuchtgas in Anwendung und in den entsprechenden Handlungen vorrätig. Im Leipziger Laboratorium hat sich der Gasdruckregulator von ELSTER gut bewährt.

---

[1]) Vgl. dazu auch S. 230 zu Fig. 148.

[2]) Über einen derartigen, mit einfachen Mitteln herzustellenden Regulator siehe PRINGSHEIM, Wied. Ann. 45, 437. 1892.

[3]) Vgl. auch STANSFIELD, Dtsch. Mech.-Ztg. 1911, S. 193; COLLINS, Z. Instr. 32, 305. 1912.

Eine Anzahl verschiedener Gase, wie Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxydul, Ammoniak, Chlor enthält man gegenwärtig in komprimiertem resp. verflüssigtem Zustande im Handel. Sie werden in metallenen (meist stählernen) Zylindern aufbewahrt und versandt. Beim Gebrauch muß der sehr starke Druck, unter dem sie stehen, entsprechend reduziert werden; die dazu erforderlichen Hähne und Reduzierventile werden auch von den Händlern gleichfalls geliefert. Siehe auch Kap. 11.

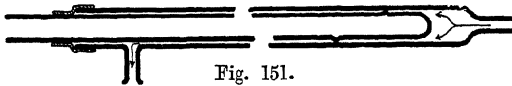



Fig. 151.
Gasstromregulator

Die Regelung von Gasströmen von geringerem Druck wird mit Hähnen bewirkt, die man in beliebiger Gestalt anwenden kann; am bequemsten sind Schraubenquetschhähne, wie sie in allen Apparatenhandlungen käuflich sind. Es ist im allgemeinen nicht ganz leicht, eine einigermaßen feine Regulierung mit einem solchen Hahn auszuführen, da gerade in der entscheidenden Stellung sehr geringe Bewegungen des Hahnes große Änderungen des Widerstandes bewirken. Viel leichter gelingt die Regulierung, wenn man zwei Hähne hintereinander in die Leitung schaltet; der erste wird dazu benutzt, zuerst eine annähernde Einstellung zu bewirken, und der zweite gestattet dann mit viel größerer Leichtigkeit, die endgültige Feinstellung zu erreichen. Für Dauerversuche sind Glaskapillaren das beste Mittel, um einen Gasstrom konstant zu erhalten. Eine sehr feine Einstellung wird durch die Fig. 151 skizzierte Anordnung erreicht. In dem Gaszuleitungsrohr bewegt sich, zentriert durch einige Siegellack- oder Glaswarzen, ein etwas engeres, zugeschmolzenes Glasrohr. Das Gas passiert den Hohlzylinder, dessen Länge durch Einschieben oder Ausziehen verändert werden kann. Handlicher und noch feiner regulierbar ist eine Schraube mit Mutter (Fig. 152), deren Gänge ein wenig abgedreht sind, so daß zwischen Schraube und Mutter ein spiralförmiger Kanal übrigbleibt. Sehr saubere Einstellung erlaubt das Kegelventil nach LE ROSSIGNOL[1]).

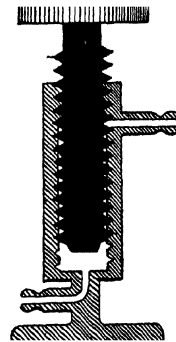



Fig. 152.
Drosselschraube

Um die Geschwindigkeit von Gasströmen zu messen, aus der man auch die geströmten Mengen berechnen kann, bedient man sich der S. 217 besprochenen Strömungsmanometer, für größere Mengen einer mit Zähl-

[1]) Ch. Ztg. 32, 870. 1908, zu beziehen von DESAGA, Heidelberg, und von Mechanikermeister LÜTGE, Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst. f. physikal. Chemie.

werk versehenen Gasuhr, ferner eines Capomessers (s. oben) oder eines Rotamessers (der DEUTSCHEN ROTAWERKE in Aachen). Dieser besteht aus einer vertikalen, mit Skala versehenen Glasröhre, in welche das Gas unten eintritt, um es oben zu verlassen. Auf diesem Wege hebt es einem leichten, kegelförmigen Schwimmer je nach der Geschwindigkeit mehr oder weniger hoch. Die Teilung des Rohrs ist auf Volumina eingestellt und je nach der Gasart verschieden.

Luftpumpen. Zum Evakuieren von Gefäßen, sowie zum Sammeln und Transportieren von Gasen dient vielfach die TÖPLERsche Quecksilberluftpumpe[1]), von der eine Form in Fig. 153 abgebildet ist. Sie wird durch abwechselndes Heben und Senken des Quecksilberbehälters *a* betrieben. Beim Heben wird das in *b* vorhandene Gas durch *c* verdrängt; beim Senken wird *b* evakuiert und gleichzeitig mit dem auszupumpenden Raum verbunden. Der Inhalt von *b* soll nicht unter 100 cm³ sein. An Stelle des barometerlangen ∩-Rohres der ursprünglichen Konstruktion kann das Glasventil *d* dienen, wodurch die Höhe des Apparates wesentlich verringert wird. Das Ventil erfordert jedoch einige Vorsicht bei den ersten Hüben, da es bei zu plötzlichem Steigen des Quecksilbers zertrümmert werden kann. Wenn der zu evakuierende Raum einigermaßen

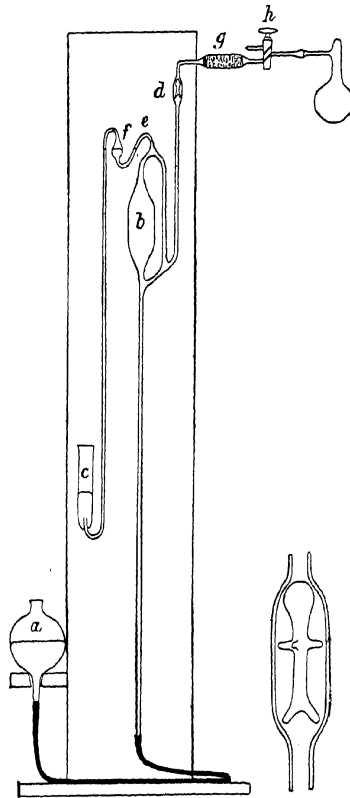



Fig. 153. TOEPLER-Pumpe

Fig. 154. Ventil

[illegible] das Quecksilber überhaupt nicht mehr bis zum [illegible] cm höher als *e* angebracht ist. Das [illegible] rund eingeschliffen sein, wie Fig. 154 [illegible] sentlich (REIMERDES), da hierdurch die

Gefahr des Zertrümmerns durch hinaufgeschleudertes Quecksilber sehr verringert wird. Die kleine Erweiterung f dient zum Sammeln der letzten Reste des Gases, welches durch c erst dann verdrängt wird, wenn es sich genügend angehäuft hat.

Eine Gefahr des Überlaufens in c ist bei rechtzeitigem Senken des Reservoirs a nicht vorhanden, da beim Senken Quecksilber aus c zurücksteigen muß. Beim Heben ist a etwas geneigt zu halten, damit sich keine Wirbel bilden, die Luft nach b mitreißen könnten. In den letzten Stadien des Auspumpens muß man, nach dem Senken von a, den Raum b zunehmend länger mit dem auszupumpenden Gefäß in Verbindung lassen, da die sehr kleinen Druckunterschiede sich nur langsam ausgleichen. Ein Maß für den im Apparate noch herrschenden Druck gibt die Größe der Gasblasen in c beim Heben von a.

PAULI[1]) empfiehlt, das Abschlußventil d (Fig. 153) tiefer zu legen, so daß es in die Höhe des Ballonansatzes am Pumpensteigrohr kommt, weil dann einmal beim Heben des Quecksilbers die sonst eintretende Kompression im Raume zwischen d und der darunterliegenden Verzweigungsstelle, zweitens aber die Gefahr des Zerbrechens infolge Schleuderns von Quecksilber wegfällt, da der Luftübertritt aus dem Rezipienten nach b in diesem Falle in mehreren Perioden erfolgt[2]).

Um das Eindringen von Wasserdampf in die Pumpe zu verhindern, müssen die Gase durch, nicht über Phosphorpentoxyd geleitet werden. Dieses befindet sich zwischen Glaswolle eingeschlossen im Rohre g, welches einerseits an die Pumpe, andererseits an den Dreiweghahn h angeblasen oder besser mittels eines Schliffes angesetzt ist. Es ist ratsam, das Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrom umzusublimieren.

Weit mehr als solche Pumpen mit Handbetrieb leisten die automatischen, welche nach sehr verschiedenen Prinzipien konstruiert sind.

So haben STEELE[3]), PAMFIL[4]) und STOCK[5]) automatisch arbeitende TÖPLER-Pumpen angegeben, ferner ist die rotierende GAEDEsche Pumpe[6]) vielfach gebräuchlich gewesen, die gegenüber neueren Instrumenten freilich

---

[1]) Z. Instr. 26, 251. 1906; vgl. auch RALPH DE LURY, Physic. Rev. 25, 495. 1907.

[2]) Über modifizierte Formen der TÖPLERpumpe vgl. A. v. ANTROPOFF, Ch. Ztg. 1910, Nr. 111.

[3]) Phil. Mag. (6) 19, 863. 1910.

[4]) J. Chim. physique 11, 801. 1913.

[5]) Z. Elektrochem. 23, 35. 1917.

[6]) Physikal. Z. 6, 758. 1905. (Hersteller LEYBOLD in Köln.) Auf andere Formen von KAUFMANN, Z. Instr. 25, 129. 1905, v. REDEN, Z. chem. Apparatenkunde 2, 64. 1907, sei hier nur verwiesen.

den Nachteil hat, sehr viel Quecksilber zu brauchen. Äußerst leistungsfähig ist die Quecksilberdampfpumpe, die von GAEDE[1]) angegeben, von LANGMUIR[2]), CRAWFORD[3]), VOLMER[4]) und Anderen weiter ausgearbeitet worden ist. Ein mehr oder minder breiter Strom von Quecksilberdampf wird erzeugt, in welchen das zu entfernende Gas eintritt. Durch die kombinierte Wirkung von Diffusion und „Mitreißen", wobei die äußere Reibung der Gase eine wichtige Rolle spielt, wird das Gas in einen Vorvakuumraum mitgeführt, aus welchem es dann durch eine Vorpumpe entfernt wird, während das Quecksilber sich kondensiert und in den Heizraum zurückkehrt. Das Vorvakuum kann durch Öl- (TÖPLER, SPRENGEL u. a.) Pumpen erzeugt werden; die neuesten Formen der Dampfpumpe, welche jetzt auch aus Quarz und Stahl gefertigt wird, bestehen sogar aus Serienaggregaten, die selbst das Vorvakuum aufrecht erhalten. Da diesen zwar sorgfältig zu behandelnden, aber äußerst rasch und weitgehend wirkenden Instrumenten vom Lieferanten Bedienungsvorschriften beigefügt werden, so kann Eingehen auf Einzelheiten hier unterbleiben. Man kann mit diesen Pumpen unter 10^{-6} mm Hg kommen[5]). Charakteristisch für ihre Verwendbarkeit sind außer dem erreichbaren Vakuum die Sauggeschwindigkeit und die nötige Höhe des Vorvakuums. Das Quecksilber muß hochrein sein.

Ein Vorteil dieser Instrumente gegenüber der TÖPLER-Pumpe und der rotierenden GAEDEschen Quecksilberpumpe ist ihr geringer Quecksilberbedarf sowie die Tatsache, daß sie jeden Dampf mitnehmen. Für geringere Ansprüche an Fördergeschwindigkeit und Vakuumhöhe eignet sich auch die Quecksilbertropfpumpe in der automatisch arbeitenden Konstruktion von BOLTWOOD[6]), die man sich selbst im Laboratorium bauen kann[7]).

[1]) Ann. Physik (4), 46, 357. 1915 u. Z. techn. Physik 4, 365. 1923.

[2]) Physic. Rev. 8, 48. 1916.

[3]) Physic. Rev. 10, 557. 1917.

[4]) Zusammenfassende Darstellungen bei GEHRTS, Z. techn. Phys. 1, 68. 1920 (Naturw.); VOLMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 804. 1919, und Z. angew. Ch. 34, 149. 1921. A. GOETZ, Physik u. Technik des Hochvakuums. Braunschweig, F. VIEWEG 1926. — Im Handel werden die Pumpen von verschiedenen Firmen geliefert. — LEYBOLD in Köln (GAEDE), HANFF & BUEST, Berlin (VOLMER), SIEMENS & HALSKE, Berlin, PFEIFFER in Wetzlar.

[5]) Vergleichende Angaben bei EBERT, Z. Physik 19, 206. 1923; sowie GEHRTS, l. c.; STINTZING, Z. techn. Phys. 3, 369. 1922; Z. physikal. Ch. 108, 71. 1923; SCHEEL u. HEUSE, Z. Instr. 29, 46. 1909. W. MOLTHAN, Z. Physik 39, 1. 1926.

[6]) Vgl. Am. chem. J. 19, 76. 1897; vgl. auch KRAFFT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2583. 1895 und 29, 1322. 1896, ferner WOODROW, Physikal. Z. 15, 868. 1914.

[7]) Sie ist auch im Handel zu haben. Die Form nach Fig. 155 wird von GÖTZE in Leipzig geliefert. Eine andere Form wurde von BEUTELL, Ch. Ztg. 34, 1342. 1910
1; die älteste ist wohl die bekannte

Der Rezipient (Fig. 155) liegt rechts, die Wasserstrahlvorpumpe oben links. Man sperrt zunächst den Rezipienten durch einen Hahn ab und saugt das Quecksilber in das obere Reservoir, wobei die Hähne der Tropfröhren und des links unten angesetzten Lufteintrittsrohres geschlossen bleiben. Dann öffnet man den Rezipientenhahn und evakuiert auf Wasserstrahlvakuum; sodann werden die Tropfhähne vorsichtig so weit geöffnet, daß etwa pro Sekunde ein Tropfen fällt, bald darauf läßt man durch die Lufteintrittshähne sehr langsam Luft in das Heberohr treten.

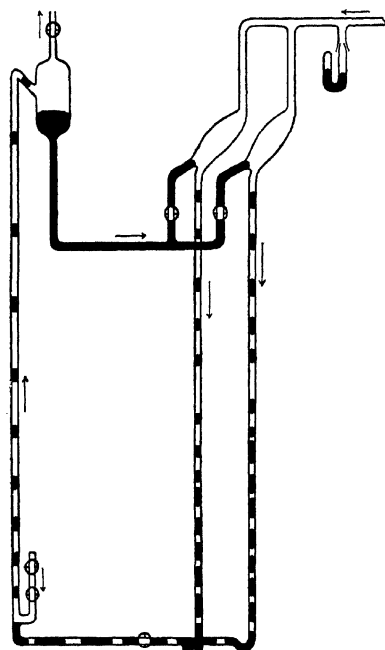



Fig. 155.
Automat. Quecksilbertropfpumpe

Wesentlich ist die richtige Form der Tropfenabfallstelle. Der Fall muß senkrecht in das Fallrohr dicht am oberen Ende erfolgen, der Tropfen darf nicht zu kurz sein (etwa 4 mm lang). Die Fallrohre sollen 3—4 mm weit sein. Wasserdampf, Fettdampf und Stoffe, welche Quecksilber angreifen, dürfen nicht in die Pumpe eintreten. Der Quecksilberbedarf beläuft sich auf etwa 20 cm^3, die Fördergeschwindigkeit hängt von der Zahl der Fallröhren ab und ist etwa gleich der der handbetriebenen Töpler-Pumpe, das erreichbare Vakuum beträgt 10^{-4} bis 10^{-5} mm.

Noch einfacher ist die Tropfpumpe nach Fig. 156, welche keiner Erläuterung bedarf. Sie braucht relativ viel Quecksilber.

Man kann diese und andere Pumpen leicht für automatischen Betrieb umwandeln, wenn man sie mit der originell und einfach konstruierten Prytzschen Schlauchpumpe kombiniert. Da dieses Instrument auch als Zirkulationspumpe nützlich verwendet werden kann, sei sein Prinzip kurz besprochen.

Um einen Zylinder ist ein Kautschukschlauch in etwas mehr als einmaliger Windung geschlungen. Die Enden sind dann durch die Wand nach innen geführt und setzen sich zum Entnahme- und Aufnahmegefäß in beliebiger Weise fort. Wenn man nun über den Schlauch eine Rolle unter passendem Druck führt, so treibt diese den Inhalt vor sich her. Kommt

die Rolle nahe an das eine der Schlauchenden, so faßt sie vorher schon den Anfang der Windung und übernimmt so den Transport einer neuen Flüssigkeitsmasse, ohne daß die vorher beförderte zurücktreten kann; so ermöglicht sich kontinuierlicher Betrieb ohne Ventile. Man kann natürlich durch Rückwärtsbewegung der Rolle die Stromrichtung in einfachster Weise umkehren. Es läßt sich in jedem Falle sofort sehen, in welcher Weise das Instrument an die übrige Apparatur anzuschließen ist[1]).

Fig. 156.
Tropfpumpe für Handbetrieb

Häufig soll das abgepumpte Gas gesammelt werden. Die TOEPLER-Pumpe (Fig. 153) und die Tropfpumpe (Fig. 156) erlauben dies in sehr einfacher Weise dadurch zu tun, daß über die Austrittsöffnung unterhalb des Quecksilbers ein Rohr gestellt wird, welches zu einem Aufbewahrungsgefäße (s. u.) führt[2]). Die BOLTWOOD-Pumpe (Fig. 155) wird für solche Fälle mit einer kleinen Änderung versehen. Man läßt die Fallröhren (Fig. 155) unter Quecksilber in der Art der Fig. 157 in ein sie gemeinsam umgebendes, nicht unnötig weites Rohr münden, aus welchem vom unteren Ansatz das Quecksilber weiter fließt, während das Gas sich darüber sammelt und durch das Hahnrohr entnommen werden kann. Reste, die während des Pumpens in diesem Gefäße verbleiben, sind nachher leicht durch Überdruck im quecksilbergefüllten Fallrohre auszutreiben[3]). Vorrichtungen nach dem gleichen Prinzip können natürlich auch an den Quecksilberdampfpumpen am oberen Ende des Kondensationsgefäßes angebracht werden.

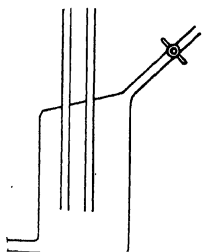



Fig. 157. Gassammler

Eine geeignete Vorrichtung zum Sammeln und Umfüllen, welche bei TOEPLERpumpen direkt aufgesetzt wird, zeigt Fig. 158. Bei der eben beschriebenen Anordnung der BOLTWOOD-Pumpe läßt man das weite Rohr *a* weg.

[1]) Beschrieben ist das Instrument von PRYTZ in der Z. Instr. **25**, 195. 1905; hergestellt wird es von R. FUESS in Berlin-Steglitz.

[2]) Vgl. auch STOCK l. c.

[3]) Über eine andere Form vgl. KEYES, Ref. Chem. Ztrblt. **1910**, I, 860.

Der Trichter *a* wird über die Mündung des Zuleitungsrohres (Fig. 153) gestülpt und vollständig mit Quecksilber gefüllt, wozu der mit Quetschhahn versehene Gummischlauch dient. Das aus *b* (Fig. 153) herausgedrückte Gas sammelt sich im Trichter und kann durch Senken des Reservoirs *b* bei passender Hahnstellung in das Rohr *c* übergeführt werden, von wo es durch Heben von *b* bei geeigneter Hahnstellung in den gewünschten Raum gebracht werden kann. Fig. 158 zeigt die Verbindung, wie sie bei der Überführung in ein Kölbchen *d* für Dichtebestimmungen erforderlich ist[1]).

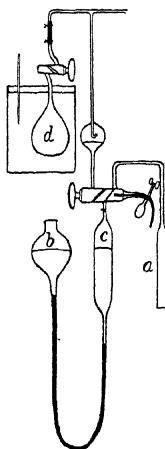



Fig. 158. Gasrestumfüller

Evakuieren durch Abkühlen ist ein außerordentlich wirksames Verfahren. Bei leicht kondensierbaren Stoffen genügt es, das Hilfsrohr *B* (Fig. 159), solange es mit dem Rezipienten *A* in Verbindung steht, in ein Kältebad (Äther-Kohlendioxyd, besser noch flüssige Luft) einzusenken. Um Luft zu entfernen, füllt man nach DEWAR *B* mit kleinen Stücken von Kohle (Kokosnußkohle, Blutkohle; eine besonders wirksame Kohle liefert die DEUTSCHE METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.) und kühlt *B* so stark als möglich. Zuletzt schmilzt man *B* ab. Die Kohle kann nach Entfernung des Gases durch Erwärmung immer wieder benutzt werden[2]).

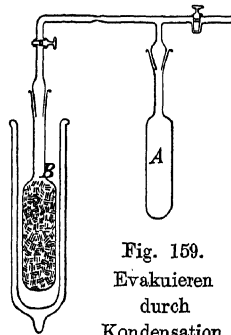



Fig. 159. Evakuieren durch Kondensation

Glashähne und Schliffe. Bei Glashähnen sichert eine schräge Bohrung eher Luftdichtigkeit als eine gerade. Als gutes Schmiermittel für Hähne kann ein Gemenge von geschmolzenem Kautschuk, Vaseline und Paraffin (7:3:1 bis 16:8:1 Teile) oder von 2 Teilen Wollfett (Lanolin) mit 1 Teil weißem Wachs dienen[3]). Geschmierte Schliffe müssen beim Aufeinanderreiben vollständig durchsichtig erscheinen, andernfalls wurde entweder zu viel Schmier-

[1]) Über eine andere Form vgl. KEYES, Ref. Chem. Ztrblt. **1910**, I, 860.

[2]) Ausführungsformen bei WOHL u. LOSANITSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 4149. 1905; E. ERDMANN, ebenda **39**, 192. 1906; J. DEWAR, Ref. Z. Instr. **24**, 364. 1901. Nach SODDY ist unter Umständen die Absorption von Gasen durch erhitztes Calcium (700°—800°) verwendbar. Pr. Roy. Soc. A. **78**, 429. 1906; Ref. Z. Instr. **27**, 203. 1907.

[3]) Ein Hahnfett von sehr geringer Flüchtigkeit wird nach Angabe von F. ZINTL u. GOUBEAU (Z. anorg. Ch. **163**, 105. 1927) erhalten, wenn man gereinigten Rindstalg

mittel aufgetragen oder die Reibflächen müssen nachgeschliffen werden[1]).

Die Dichtigkeit der Glashähne leidet unter der Benutzung. Die Enden der Bohrung reiben Rillen in das Schmiermittel oder in das Glas, und so kommt eine Kommunikation zustande, die durch schräge Bohrung erschwert, aber nicht verhindert werden kann. (Vgl. Fig. 160a und b.)

Fig. 160. Glashähne mit Rillenleitung

Ein Hahn, der selbst ohne Schmiermittel vakuumdicht schließen kann, ist der von Thiele und Eckardt[2]). Wie aus Fig. 161 ersichtlich ist, wird bei ihm jede unerwünschte Kommunikation durch Quecksilber unterbrochen. Er kann nur in horizontaler Lage benutzt werden.

Zur beweglichen Verbindung von Hahn und Küken dienen kleine Spiralfedern oder Gummiringe[3]).

Diese Verbindung wird gewöhnlich an den hochgebogenen Hahngriffenden befestigt, dann tritt aber bei der Drehung eine seitliche Zugkomponente auf, welche den Hahn zurückzudrehen strebt. Vorzuziehen sind Anordnungen, bei welchen der Hahn zentral belastet wird und sich unter einer Kappe dreht.

Neuerdings erhält man Hähne, deren Küken aus Jenaer Glas oder Porzellan (Kahlbaum) besteht. Sie lassen sich besser einschleifen und,

½ Stunde auf 150° erhitzt, die gleiche Menge Parakautschuk einträgt und, nachdem bei 150° alles homogen geworden, 3 Stunden auf etwa 200° hält. — Vgl. auch M. Sheperd u. P. G. Ledig, Ind. eng. Chem. 19, 1058. 1927. Als fettfreies Schmiermittel hat sich eine Lösung von geschmolzenem Zucker in Glycerin bewährt (Tyrer, J. chem. Soc. London 99, 1633). Fett, welches von Chlor oder Brom angegriffen werden könnte, ist vor dem Gebrauche mit diesen Stoffen in gelinder Wärme zu behandeln. Für höhere Temperaturen ist das — leider nicht leicht erhältliche — Perchlornaphthalin „Perna" brauchbar. Ein anderes gutes Schmiermittel gewinnt man nach Wourtzel (J. Chim. physique 11, 31. 1913) durch mehrstündiges Behandeln eines Gemisches Stearin-Paraffin 3 : 2 mit Chlor (und dann NOCl) bei 150° und nachfolgendes Erhitzen im Vakuum.

[1]) Über Quecksilberverschlüsse, sog. Ventilröhren, siehe Wied. Ann. 12, 430 und 14, 453; Thiele u. Eckardt, Ann. Physik (4), 6, 429. 1901.

[2]) Ann. Physik (4), 6, 429. 1901; auch Chattock, Phil. Mag. (6) 11, 379. 1906; Bodenstein, Z. Elektrochem. 24, 187. 1918 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1640. 1918, hat an den Enden des Kükens gasdurchströmte Kammern angebracht, welche die Luft abschließen.

[3]) Sie sind nur nötig bei Überdruck von innen.

wenn festgebacken, durch Erwärmen leichter öffnen[1]). Auch ganz aus Quarz gefertigte Hähne, die erhitzt werden können, sind käuflich[2]).

Hähne aus DURAN-Glas (vgl. S. 162) vertragen strömenden Wasserdampf.

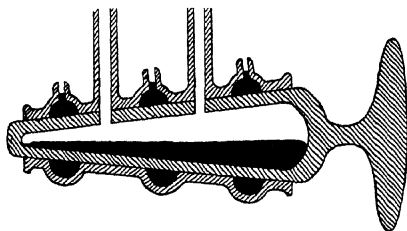



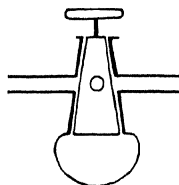
Fig. 161. Hahn mit Quecksilberdichtung

Hähne nach Fig. 150 sind für solche Fälle empfohlen worden[3]), wo innen Überdruck herrscht. Die unter den Küken angebrachte kleine Kammer kann vor Beginn des Versuches mit Gas von mehr als Atmosphärendruck gefüllt werden, so daß nachher das Küken stets fest eingepreßt ist und dem Luftdrucke nicht nachgibt. Diese Konstruktion wird aber nur dann brauchbar sein, wenn die bei Fig. 148 besprochene Gefahr der Ringleitung ausgeschlossen werden kann.

Für Leitungen, welche unter Wasser — im Thermostaten — laufen, verwendet man versenkte Hähne. Die Anordnung ist aus Fig. 183, S. 280, ohne weitere Erklärung zu erkennen.

Oft ist es wünschenswert, bei Dreiweghähnen die Leitungen 1, 2, 3 in beliebiger Weise (1, 2; 2, 3; 1, 3) verbinden zu können, ohne daß dabei die dritte Leitung passiert wird. Gewöhnliche Dreiweghähne erlauben das nicht; man kann es erreichen mit einer Anordnung nach Fig. 251, S. 341.

Fig. 162. Überdruckhahn

Ersatz für Glashähne[4]) kann in vielen Fällen der von PRYTZ[5]) vorgeschlagene Röhrenabschluß durch poröse Platten bieten.

[1]) Nach BERGIUS, Z. physikal. Ch. 72, 303. 1910 sind Hähne aus zwei Glassorten verschiedener Härte ohne Schmiermittel dicht und backen nicht fest.

[2]) Zu beziehen von den Deutschen Thon- und Steinzeugwerken, Charlottenburg. Vgl. ASKENASY, Z. Elektrochem. 21, 165. 1915.

[3]) RANDALL u. v. BICHOVSKY, J. Am. chem. Soc. 37, 137. 1915; Ref. Z. Mech. u. Optik, 1917, S. 52. Wie gewöhnlich eingeschliffene Küken sind für diese Anordnung auch verwendbar; man erzeugt dann in der Kammer Unterdruck.

[4]) Ist die Öffnung während des Versuches nur einmal nötig, so kann man nach BODENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1640. 1918) ein Rohrende kapillar ausziehen und, in ein Fortsetzungsrohr eingeschmolzen, durch einen elektromagnetisch bewirkten seitlichen Schlag abbrechen. Über Ventile mit Platin-, Messing- oder Stahlkonus vgl. BODENSTEIN u. DUX, Z. physikal. Ch. 85, 305. 1913, BODENSTEIN u. PLAUT, ebenda 110, 401. 1924; BODENSTEIN, ebenda B, 7, 387. 1930. B. JOSEPHY, Z. Instr. 47, 436. 1927.

[5]) Vgl. STOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4956. 1907; 58, 2058. 1925; Z. Elektrochem. 23, 33. 1917. Zu beziehen von BLECKMANN & BURGER, Berlin N 24, Auguststr. 3a;

Weiterhin eignet sich dafür das Quecksilberdoppelventil (vgl. auch Fig. 159) nach Fig. 163, in welchem zwei oben eingeschliffene Glasschwimmer auf Quecksilber nach Belieben durch Über- oder Unterdruck von *a* her gehoben oder gesenkt werden können[1]). Das Ventil arbeitet ungefettet.

Zu vorübergehenden gasdichten Verbindungen von Räumen dienen häufig „Schliffe", die ganz ebenso behandelt werden wie Hähne. Ein bequemer Schliff mit Quecksilberdichtung ist der von KAHLBAUM angegebene (Fig. 164), den man sich auch leicht aus einem gewöhnlichen Schliff durch einen Kork und ein darübergeschobenes Glasrohr improvisieren kann.

Fig. 163. Quecksilberdoppelventil

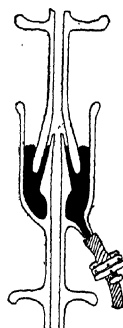



Fig. 164. Quecksilberschliffdichtung

Im Handel[2]) erhält man „Normalschliffe" von einer ganz bestimmten Form, welche auswechselbar sind und somit beliebige Verbindungen nacheinander erlauben. Man kann sie, wie beschrieben, leicht für Quecksilberdichtung einrichten.

Fig. 165. BABOscher Schliff

Fig. 166.

Sehr bequem ist auch die von BABO (Fig. 165) und von RAMSAY (Fig. 166) angegebene Form der Schliffe. Bei der RAMSAYschen Verbindung müssen die beiden Röhren genau gleichen äußeren Durchmesser haben; die Berührungsflächen müssen eben abgeschliffen sein; bei *a* wird die Fuge zwischen Gummischlauch und Glasrohr mit etwas Kautschukschmiermittel gedichtet. Diese Formen dichten gegen äußeren Überdruck besser als gegen inneren.

Zum interimistischen Abschluß, besonders von explo- Metallkitt dienen (vom Glasbläser zu beziehen).

Quarz verbindet man mit Glas ebenfalls durch Schliffe, oder, wenn

auch STAATL. PORZELLANMANUFAKTUR, Berlin. Ferner BAUER, Ref. Chem. Ztrblt. **1910**, **I**, 2440. Gesinterte poröse Glasventile fertigt SCHOTT in Jena an; sie sind beim Glasbläser zu haben.

[1]) Vgl. STOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3112. 1914 und Z. Elektrochem. **23**, 33. 1917.

[2]) LEYBOLD (Köln). SCHOTT (Jena). GREINER & FRIEDRICHS (Stützerbach).

[3]) Vgl. darüber BRADSHAW, Z. physikal. Ch. **61**, 376. 1908.

diese vermieden werden sollen, durch kombinierte, aus vielen Zwischenteilen zusammengeblasene „Glas-Quarzverbindungen"[1]).

Einzelheiten über Hähne und allgemein über Arbeiten mit Gasen sind in dem Buch von TRAVERS[2]) über diesen Gegenstand zu finden.

Statt Schliffe kann man oft die Verbindung nach Fig. 167 benutzen. Man läßt die Röhren übereinander münden, füllt in das untere Gefäß einen gut bindenden Schmelzkitt bis zur Linie *a* und läßt ihn erstarren[3]).

Zur beweglichen und doch vakuumdichten Verbindung von Räumen können Kautschukschläuche, auch dickwandige, nur benützt werden, wenn sie aus gutem Material bestehen. Die gewöhnliche Ware ist dafür meist nicht mehr zu gebrauchen.

Nach W. E. PAULI[4]) soll Vakuum-Kautschukschlauch dicht werden, wenn man ihn in einer heißen Mischung von Picein (vgl. S. 179) und Adeps lanae badet, dann aufhängt, mit einer Flamme bestreicht, so daß die Masse sich einzieht und der Überschuß abtropft, und ihn nach dem Erkalten mit Stoff umwickelt.

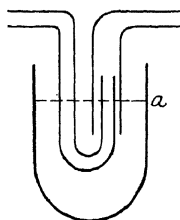



Fig. 167. Rohrverbindung in Kitt

Indirekte Gaswägung. Häufig kann das zu messende Gas in eine bequem wägbare feste oder flüssige Verbindung übergeführt werden (z. B. CO_2 in $CaCO_3$) oder aus einer festen oder flüssigen Verbindung entwickelt werden (O_2 aus $KMnO_4$, H_2 aus Pd, N_2 aus Aziden). Die Gaswägung läuft dann auf die Bestimmung der Gewichtsdifferenz der reagierenden Stoffe vor und nach dem Versuch heraus. Zur Dichtebestimmung ist dann nur die Volummessung des Gases erforderlich[5]).

Messung eines Gasvolums. Zur Messung unbekannter Gasvolumina dienen kalibrierte Büretten, ähnlich wie sie zu Flüssigkeitsmessungen benutzt werden. Wegen der Notwendigkeit der Reduktion auf den Normalzustand müssen Temperatur und Druck des Gases bekannt sein. Bei Messungen mittlerer Genauigkeit nimmt man für die Temperatur des Gases die Zimmertemperatur an. Bei einigermaßen genauen Messungen muß die Gasbürette in einen Wassermantel eingeschlossen werden, dessen Temperatur man bestimmt. Um den Druck messen resp. regulieren zu können, läßt man das Bürettenrohr durch einen Gummischlauch mit einem verstellbaren

[1]) Hersteller SCHOTT & GEN. in Jena. Preis je nach Größe 10 bis 40 RM. pro Stück.

[2]) Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig, VIEWEG, 1905.

[3]) Vgl. z. B. LANDESEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **97**, 183. 1924.

[4]) Z. Instr. **30**, 137. 1910.

[5]) Vgl. z. B. JAQUEROD u. PINTZA, Mém. Soc. Physique Genève **35**, 589. 1907.

Niveaurohr kommunizieren. Noch bequemer zum Ablesen ist ein feststehendes Niveaurohr, das man zweckmäßig (besonders wenn Quecksilber als Sperrflüssigkeit dient) dicht neben die Gasbürette im Wassermantel anbringt. Um den etwaigen Einfluß der Kapillarität zu vermeiden, wählt man die Lumina von Bürette und Niveaurohr gleich. Es resultiert dann die in Fig. 168 dargestellte Einrichtung.

Durch den Mantel läßt man entweder einen konstant temperierten Wasserstrom durchfließen (die Temperatur des Leitungswassers ist häufig sehr schwankend!) oder nimmt Wasser von Zimmertemperatur, durch welches man von Zeit zu Zeit einige Luftblasen zum Durchrühren bläst.

Fig. 168. Gasbürette mit Wassermantel

Das Dichten des Wassermantels macht Schwierigkeiten, wenn man zum Verschluß sich eines Korkstopfens bedient (was mancherlei Bequemlichkeiten bietet). Durch eine Schicht in geschmolzenem Zustande aufgegossenen Wachskolophoniumkitts ist bei nicht zu weiten Röhren und gutem Kork Wasserdichtigkeit leicht zu erzielen. Man vergesse nicht den Stöpsel durch Drahtligaturen vor dem Herausfallen zu schützen.

Die Gasbüretten werden nach der S. 227 angegebenen Methode kalibriert[1]), wobei man sich beim Kalibrieren derselben Flüssigkeit bedient, welche später als Sperrflüssigkeit dienen soll.

Als Sperrflüssigkeiten kommen Quecksilber, Wasser, Glycerin und Öl in Frage. Das teure Quecksilber hat den Vorzug eines nicht meßbaren Dampfdruckes und eines verschwindend kleinen Lösevermögens für Gase. Die gleichen Vorzüge, doch in geringerem Maße, hat Glycerin, dessen Lösevermögen für Gase, soweit bekannt, außerordentlich klein ist; unangenehm ist seine große Zähigkeit. Wenn Wasser als Sperrflüssigkeit dient, so muß dessen Dampfdruck vom Gesamtdruck des feuchten Gases abgezogen werden. Das reduzierte Gasvolum ist also

$$V_0 = V \frac{p - p_w}{760\,(1 + 0{,}003662\,t)},$$

[1]) Vorteilhaft ist die Verwendung von Präzisionsglasröhren, die in verschiedenen Weiten, auch mit eckigem Querschnitt, hergestellt werden (LUDWIG MOHREN in Aachen).

wo V das abgelesene Volum, t die Celsiustemperatur, p den Druck des feuchten Gases, p_w den der Temperatur t entsprechenden Dampfdruck des Wassers bedeuten; p und p_w sind in Millimeter Quecksilber auszudrücken[1]).

Sind die abgesperrten Räume klein, so kann die an der Quecksilberoberfläche erfolgende Verdichtung von Gasen[2]) kleine Fehler bewirken.

Dampfdruck des Wassers von -10^0 bis $+200^0$ in Millimetern Quecksilber[3]).

t^0	p	t	p	t	p	t	p
—15	1,429	18	15,477	46	75,65	90	525,76
—12	1,826	19	16,477	47	79,60	92	566,99
—10	2,143	20	17,535	48	83,71	94	610,90
— 8	2,509	21	18,650	49	88,02	95	633,90
— 6	2,928	22	19,827	50	92,51	96	657,62
— 5	3,158	23	21,068	52	102,09	98	707,27
— 4	3,404	24	22,377	54	117,51	100	760,00
— 3	3,669	25	23,756	55	118,04	105	$0{,}9061 \cdot 10^3$
— 2	3,952	26	25,209	56	123,80	110	$1{,}0746 \cdot 10^3$
— 1	4,256	27	26,739	58	136,08	115	$1{,}2681 \cdot 10^3$
0	4,579	28	28,349	60	149,38	120	$1{,}4892 \cdot 10^3$
+ 1	4,926	29	30,043	62	163,77	125	$1{,}7410 \cdot 10^3$
2	5,294	30	31,824	64	179,31	130	$2{,}0263 \cdot 10^3$
3	5,685	31	33,695	65	187,54	135	$2{,}3474 \cdot 10^3$
4	6,101	32	35,663	66	196,09	140	$2{,}7107 \cdot 10^3$
5	6,543	33	37,729	68	214,17	145	$3{,}1169 \cdot 10^3$
6	7,013	34	39,898	70	233,7	150	$3{,}5707 \cdot 10^3$
7	7,513	35	42,175	72	254,6	160	$4{,}636 \cdot 10^3$
8	8,045	36	44,563	74	277,2	170	$5{,}942 \cdot 10^3$
9	8,609	37	47,067	75	289,1	180	$7{,}521 \cdot 10^3$
10	9,209	38	49,692	76	301,4	190	$9{,}414 \cdot 10^3$
11	9,844	39	52,442	78	327,3	200	$11{,}661 \cdot 10^3$
12	10,518	40	55,374	80	355,1	220	$17{,}399 \cdot 10^3$
13	11,231	41	58,34	82	384,9	250	$29{,}823 \cdot 10^3$
14	11,987	42	61,50	84	416,8	280	$41{,}115 \cdot 10^3$
15	12,788	43	64,80	85	433,6	300	$64{,}45 \cdot 10^3$
16	13,634	44	68,26	86	450,9	350	$124{,}04 \cdot 10^3$
17	14,530	45	71,88	88	487,1	370	$157{,}75 \cdot 10^3$

[1]) Über eine Vorrichtung zur mechanischen Reduktion eines Gasvolums auf den Normalzustand vgl. LUNGE-BERL, Handbuch; s. a. BRÖNSTED u. PEDERSEN, Fig. 143 auf S. 248. Über Gasmeß- und Gasanalyseverfahren vgl. die Monographien von BUNSEN, WINKLER, HEMPEL, TRAVERS. Über eine Vorrichtung, den Meßbereich einer Gasbürette zu vergrößern, vgl. BLEIER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2759. 1897; N, Z. physikal. Ch. 49, 260. 1904.

[2]) Vgl. z. B. MEYER u. STÖCKLE, Ann. Physik (3) 66, 499. 1898.

[3]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl. S. 1336.

An Stelle der Volumbestimmung bei konstantem Druck kann bisweilen besser die Druckmessung bei konstantem Volum verwendet werden (Bodenstein).

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Zur Messung des Einflusses der Temperatur auf das Volum der Flüssigkeiten dienen thermometerähnliche Gefäße, von Kopp Dilatometer genannt. Die einfachste, von Kopp angegebene Form ist in Fig. 169a gezeichnet; sie besteht aus einer ziemlich weiten Kapillare, an welche unten eine Kugel angeblasen ist, und die oben eine heberförmige Krümmung besitzt. Das Instrument wird durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen, zuletzt Siedenlassen der eingesogenen Flüssigkeit, während das umgebogene Ende in ein die Flüssigkeit enthaltendes Gefäß taucht, gefüllt. Durch Erhitzen des oberen Teiles der Kapillaren bis zu dem Punkt, an dem der Flüssigkeitsfaden enden soll, wird die Füllung für die Beobachtung geregelt.

169. Dilatometer

Eine verbesserte Form ist unter Fig. 169b abgebildet. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die unten angesetzte und nach oben geführte zweite Kapillare, welche eine bequemere Füllung gestattet. Man taucht zu diesem Zweck das Dilatometer in umgekehrter Stellung in die entgaste Flüssigkeit, und saugt an der kurzen Röhre. Nach dem Aufrechtstellen läßt man so viel Flüssigkeit ablaufen, bis die Kapillare zum gewünschten Punkt gefüllt ist, und verschließt die Öffnung.

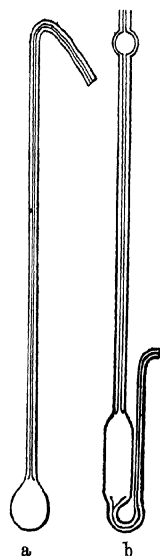
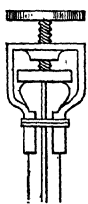



Fig. 170. Dilatometerchluß

Bei der Anwendung wässeriger Lösungen kann der Verschluß einfach durch etwas Siegellack bewirkt werden. Bei organischen Flüssigkeiten ist dies nicht anwendbar. Man kann dann entweder einen kleinen Hahn anbringen, oder das erweiterte und ebengeschliffene Ende mit Hilfe eines kleinen mit Druckschraube, die eine Platte gegen die Öffnung verschließen. Als Dichtung legt man ein Stückchen dünnes Guttaperchablatt dazwischen. Die Befestigung des Bügels erfolgt, indem man die beiden mit Halbzylindern versehenen Arme des Bügels, die den Hals umfassen, mit dünnem Draht zusammenbindet. Diese Vorrichtung ist besser als ein Hahn, da man diesen schwerlich bei den wechselnden Temperaturen völlig dicht halten kann; auch wird dieser im allgemeinen einen etwas größeren schädlichen Raum bedingen.

Einen Hahn mit Quecksilberdichtung hat das Dilatometer Fig. 171. Man beschickt das Dilatometer, indem man es zunächst vollständig mit Quecksilber füllt, darauf in den Trichter die luftfreie Flüssigkeit bringt und diese durch Senken des Quecksilberreservoirs in das Gefäß saugt. Über dem Hahn läßt man eine kurze Quecksilbersäule, wodurch eine sehr vollkommene Dichtung erzielt, andererseits auch eine Berührung des Dilatometerinhalts mit dem Hahnfett vermieden wird.

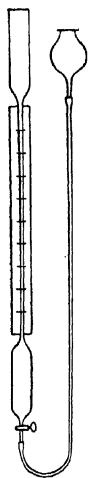



Fig. 171. Dilatometer mit Hahn

Eine dritte Form des Dilatometers ist unter Fig. 172 abgebildet. Sie hat den Zweck, die schwierige und unsichere Korrektion, welche die gewöhnlichen Dilatometer mit langer Röhre bezüglich des herausragenden langen Fadens erfordern, entbehrlich zu machen, indem die Röhre stark verkürzt wird, so daß das ganze Dilatometer in das Heizbad getaucht werden kann. Zu diesem Zweck ist die Röhre an vier bis sechs Stellen mit ausgeblasenen Erweiterungen versehen, zwischen denen sie einzelne Marken oder Skalen trägt. Man benutzt ein solches Dilatometer derart, daß man durch Änderung der Temperatur die Flüssigkeit folgeweise auf die einzelnen Marken einstellt, und dann die zugehörige Temperatur abliest. Durch Anwendung eines in kleinen Maßen ausgeführten Thermostaten kann man leicht erreichen, daß die gefundene Temperatur lange genug konstant erhalten wird, damit man der Gleichheit der Temperatur des Thermometers und Dilatometers sicher ist. Bequemer ist die Anbringung einiger Skalenstriche (höchstens zehn) statt der einzelnen Marken, da man alsdann die Regulierung der Temperatur nur annähernd zu bewerkstelligen braucht[1]).

Zur Herstellung eines dieser Dilatometer wird zunächst aus einem Vorrat passender Röhren eine möglichst zylindrische ausgesucht, indem man einen Quecksilberfaden von etwa 6 cm Länge in die Röhre bringt und seine Länge mittels eines Zirkels an verschiedenen Stellen mißt. Hat man ein geeignetes Stück gefunden, welches sich durch die unveränderte Länge des Fadens als zylindrisch erweist, so versieht man es auf der Teilmaschine mit einer Teilung, etwa in Millimetern. Alsdann wird die Röhre kalibriert (S. 267), worauf schließlich das Gefäß und

Fig. 172. Abgekürztes Dilatometer

[1]) Bei allen Dilatometern ist das Anbringen eines inneren Rührers sehr zweck- Der Rührer besteht aus einem zugeschmolzenen Glasröhrchen, in dem sich

die zweite Kapillare, die man ziemlich eng nimmt, angesetzt werden[1]). Man füllt dann das Dilatometer mit Quecksilber, bestimmt dessen Stand beim Gefrier- und beim Siedepunkt des Wassers (Barometerkorrektion!), ferner das Gewicht der Quecksilbermenge, und schließlich das Gewicht eines ziemlich langen Quecksilberfadens, dessen Länge man an verschiedenen Stellen der Röhre bestimmt. Das Maß der Übereinstimmung der mit der Kaliberkorrektion reduzierten Längen ergibt, wie gut die Korrektion gelungen ist. Bei der letzten Operation muß die Temperatur des Zimmers abgelesen werden.

Um die Konstanten des Dilatometers zu berechnen, reduziert man zunächst die Länge l des gewogenen Quecksilberfadens mittels der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, 0,00015, auf 0°, und erhält durch Division des Gewichts in diese Länge die einem Skalenteil entsprechende Gewichtsmenge, die z heißen möge. Von dem Gewicht des Quecksilbers, welches das Dilatometer bei 0° bis zum Teilstrich d_0 gefüllt hatte, zieht man den Wert $z\,d_0$ ab und findet so das Gewicht G des Quecksilbers, welches bei 0° das Dilatometer bis zum Anfangspunkt der Teilung füllt. Dieses Gewicht G gibt, durch z dividiert, den Rauminhalt I_0 des Dilatometers bis zum Anfangspunkt der Teilung, ausgedrückt durch den Rauminhalt eines Skalenteiles der Röhre. Der Wert von I_0 ist das Maß der Empfindlichkeit des Dilatometers.

Alle Beobachtungen werden so berechnet, daß zu I_0 der abgelesene korrigierte Skalenwert gefügt wird, woraus sich das entsprechende Volum in der oben erwähnten Einheit ergibt. Hierzu muß noch die von der Wärmeausdehnung des Dilatometers herrührende Volumzunahme gefügt werden. Um den Ausdehnungskoeffizienten des Dilatometers zu bestimmen, dienen die beiden Ablesungen des Quecksilberstandes bei 0° und bei 100°. Berechnet man in der oben angegebenen Weise die beiden Volume und teilt das bei 0° beobachtete durch den Unterschied der Volumina bei 100° und 0°, so erhält man eine Zahl, die um 0,015 oder 0,016 liegt und den Unterschied zwischen der Wärmeausdehnung des Quecksilbers und der des Glases darstellt. Zieht man diese Zahl von 0,01817 ab, welche die Ausdehnung des

---

Eisendraht befindet; durch einen Magneten kann er von außen bewegt werden. Vgl. z. B. FORCH, Wied. Ann. 55, 100. 1895; KUENEN, s. u. Kap. 9.

[1]) Über eine sehr bequeme Methode zum Kalibrieren nicht allzu enger Kapillaren (von 0,5 mm Durchmesser aufwärts) nach dem Prinzip der Bürettenkalibrierung (S. 227) vgl. HULETT, Z. physikal. Ch. 33, 238. 1900; siehe auch TRAVERS, Exper. Untersuch. von Gasen, S. 76. SZYSZKOWSKI, Z. physikal. Ch. 64, 203. 1908 hat ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Messung der Oberflächenspannung beruht. — Über ein optisches Verfahren für Thermometerröhren vgl. WICKSELL-GYLLENBERG, Z. Instr. 33, 188. 1913.

Quecksilbers von 0° bis 100° darstellt (das Volum bei 0° gleich 1 gesetzt), so erhält man die Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100°, und der hundertste Teil davon ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Bei gewöhnlichem Thüringer Glase liegt der Ausdehnungskoeffizient[1]) zwischen 0,000028 und 0,000031; Jenaer Thermometerglas hat 0,000024, Quarzglas 0,0000015.

Um die Temperaturkorrektion des Dilatometers bequem zu berechnen, drückt man sie am besten gleichfalls in Skalenteilen aus. Zu diesem Zweck multipliziert man den Wert I_0+d_0 mit 1,01817, und erhält so nach Abzug von I_0 den Punkt, an welchem das Quecksilber bei 100° gestanden haben müßte, wenn das Glas sich nicht ausgedehnt hätte. Wird von dieser Größe $1{,}01817\,(I_0+d_0)-I_0$ der wirklich bei 100° abgelesene Stand des Quecksilbers d_{100} abgezogen, so gibt der Unterschied die Zahl der Skalenteile, um welche sich das Volum des Dilatometers zwischen 0° und 100° vergrößert hat; der hundertste Teil hiervon, der b heißen möge, ist die Korrektion für jeden Temperaturgrad, und zu jeder Volumbestimmung bei t^0 muß die Größe bt hinzugefügt werden.

Schließlich ist noch die Korrektion für den herausragenden Faden anzubringen. Aus der noch nicht für die Glasausdehnung korrigierten Ablesung ergibt sich die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit im Glase, die von der mittleren Temperatur des Fadens, welche man durch ein am Dilatometer angebrachtes Thermometer (am besten Fadenthermometer mit der gleichen Flüssigkeit wie im Dilatometer; vgl. S. 106) erfährt, bis zur eben vorhandenen Temperatur des Dilatometers zu berechnen ist, indem das Volum bei der Mitteltemperatur als Einheit dient. Mit dieser scheinbaren Ausdehnung wird die Länge des herausragenden Fadens multipliziert, wodurch sich die Korrektur wiederum in Skalenteilen ergibt.

Diese letzte Korrektur ist die mißlichste von allen, da die Bestimmung der mittleren Temperatur des Fadens sehr unsicher ist, und bedingt relativ bedeutende Fehler. Aus diesem Grunde müssen alle sehr genauen Messungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten so geführt werden, daß die ganze Röhre an der Temperatur teilnimmt.

Die vorstehende Beschreibung gilt für die Dilatometer Fig. 169 und 171. Will man die Form Fig. 172 anwenden, so hat man den Quecksilberinhalt des Dilatometers und der zwischen den einzelnen Marken belegenen Volume zu bestimmen, was am bequemsten durch Einfließenlassen und Wägen geschieht. Der Ausdehnungskoeffizient ergibt sich am besten, wenn man das Dilatometer bei 0° vollständig mit Quecksilber füllt und das Ge-

[1]) Weitere Angaben vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl. 1923.

wicht, sowie das Gewicht des bei 100° ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Als vorläufiges Maß des Volums dient am bequemsten unmittelbar das Gewicht des Quecksilbers, und alles wird, wie vorher in Skalenteilen, in Quecksilbergewicht, bei 0° gemessen, ausgedrückt.

Man erhält auf diese Weise schließlich eine Tabelle von zusammengehörigen Volumen und Temperaturen, jene in einer willkürlichen Einheit. Indem man die Volume durch den Wert dividiert, welcher bei der Normaltemperatur beobachtet worden ist, erhält man schließlich alle Volume auf das Volum bei dieser Temperatur als Einheit reduziert.

Um aus den einzelnen zusammengehörigen Werten von v und t nun die Beziehung für alle zwischenliegenden Temperaturen zu finden, trägt man entweder die Werte in Koordinatenpapier ein und verbindet sie durch eine stetige Kurve, oder man berechnet eine Formel von der Gestalt $v_t = v_0(1 + at + bt^2)$. Für Messungen von nicht außerordentlicher Genauigkeit pflegen die beiden ersten Glieder zu genügen, ein Glied mit t^3 ist selten erforderlich. Sehr oft genügt die nur eine Konstante enthaltende Formel von MENDELEEW[1]) $v_0 = v(1 - Kt)$.

Die Genauigkeit, mit der Ausdehnungskoeffizienten bestimmt werden können, ergibt sich aus der Tatsache, daß der Fehler einer Volumbestimmung (besonders bei höheren Temperaturen) etwa $\pm$ 0,00002 beträgt. Wird eine noch größere Genauigkeit angestrebt, so sind folgende Umstände in Betracht zu ziehen: 1. Änderung des Dilatometergefäßes durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule (besonders beim Kalibrieren mit Quecksilber); der Betrag dieses Einflusses wird experimentell ermittelt, indem das Dilatometer bei einer bestimmten Temperatur einmal in horizontaler und einmal in vertikaler Lage beobachtet wird. 2. Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten des Glases von der Temperatur. Man beobachtet den Quecksilberstand bei einer Reihe von Temperaturen und bestimmt auf rechnerischem oder graphischem Wege die Abweichung der Volumtemperaturkurve des Glases von der einfachen linearen Beziehung. Die Beziehung zwischen Volum und Temperatur in der Wasserstoffskala ist bei Quecksilber genau bekannt; sie läßt sich durch die Formel ausdrücken

$$V_t = V_0(1 + 0{,}0001818\,t + 0{,}000000008\,t^2).$$

[1]) Diese Formel kann natürlich wie die vorige durch höhere Glieder erweitert werden. Bei gleicher Genauigkeit braucht sie im allgemeinen ein Glied weniger als jene.

[2]) Über Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit dem Dilatometer siehe SCHEEL, Wied. Ann. **47**, 440. 1892; CHAPPUIS, daselbst **63**, 202. 1897; DE LANNOY, Z. physikal. Ch. **18**, 443. 1895. Über die absolute Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren siehe THIESEN, SCHEEL u. DIESSELHORST, Wied. Ann. **60**, 340. 1897; Abh. d. physik.-techn. Reichsanst.

3. Volumnachwirkungen beim Glase (vgl. S. 102). Von dieser Fehlerquelle macht man sich frei, wenn man auf jede Volumbestimmung bei irgendwelcher Temperatur unmittelbar eine Volumbestimmung bei 0° folgen läßt. Um von der Größenordnung der Volumnachwirkungen eine Vorstellung zu geben, seien folgende Zahlen angeführt. Ein Gefäß aus Jenaer Glas 16''', das nach monatelangem Liegen bei 0° genau 1000 cm³ faßt, enthält bei 100° 1002,424, gleich darauf auf 0° abgekühlt 1000,015. Bei Jenaer Glas 59''' sind die entsprechenden Zahlen 1000,000; 1001,779; 1000,006, bei gewöhnlichem Thüringer Glas etwa 1000,000; 1003,000; 1000,050[2]).

Wärmeausdehnung von festen Stoffen. Für unregelmäßig geformte Stücke, die man geometrisch nicht ausmessen kann, benutzt man eine Form des Flüssigkeitsdilatometers, die bei VAN 'T HOFF, GOLDSCHMIDT und JORISSEN[1]) beschrieben ist. Da sie außer dem Versuchsobjekt noch eine Flüssigkeit enthält, so muß man die Mengen beider Stoffe bestimmen, weil die Ausdehnungskoeffizienten verschieden sind[3]).

Bestimmung des Molarvolums von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt. Zum Zwecke der von KOPP eingeführten Vergleichung der Molarvolume, welche die flüssigen Stoffe bei ihren Siedetemperaturen unter normalem Druck aufweisen, wird die Bestimmung dieser Größe besonders häufig angeführt. Man kann sie zunächst auf dilatometrischem Wege ermitteln, da es meist nicht schwierig ist, die Flüssigkeiten im Dilatometer einige Grade über ihren Siedepunkt zu erwärmen, ohne daß Sieden eintritt. Kürzer führen aber Methoden zum Ziel, welche die fragliche Größe unmittelbar ergeben.

Das Prinzip dieser Methoden ist von RAMSAY angegeben worden; es besteht darin, daß man ein geeignetes Pyknometer mit der Flüssigkeit füllt und in dem Dampf erwärmt, den diese beim Sieden unter dem fraglichen Druck aussendet. Von den Formen des Pyknometers, welche RAMSAY, SCHIFF und LOTH. MEYER angegeben haben, sind die der beiden letzten die zweckmäßigeren. SCHIFF benutzt ein Pyknometer, welches sich von den Flaschenpyknometern nur dadurch unterscheidet, daß der schmale Teil des Halses etwas länger ist und statt des Striches eine Teilung trägt.

III, 1 und Z. Instr. **20**, 345. 1900. Über Arbeiten bei höherem als Atmosphärendruck vgl. AMAGAT, Ann. Chim. et Physique (6) **29**, 127 und 570. 1893; LANDESEN, Schriften d. Naturf. Ges. Dorpat (1904); LUSSANA, N. Cim. (4) **2**, 233. 1895; STEINMETZ, Z. physikal. Ch. **5**, 449. 1905.

[1]) Z. physikal. Ch. **17**, 50. 1895.

[3]) Über selbstregistrierende Dilatographen für regelmäßig geformte Stücke (Metallstäbe) vgl. TAMMANN u. SAHMEN, Drud. Ann. **10**, 879. 1903; LE CHATELIER, C. r. **108**, 1046, 1096. 1889; **111**, 123. 1890. Solche Instrumente werden bei Metalluntersuchungen viel gebraucht und von verschiedenen Firmen angefertigt.

Man erwärmt im Dampfe, läßt etwaige Luft- oder Gasblasen durch Anklopfen oder Nachhelfen mit einem Platindraht entweichen, und entfernt mittels einer Kapillare soviel von der Flüssigkeit, daß der Meniskus innerhalb der Skala liegt. Nach dem Ablesen der genauen Stellung desselben wird das Pyknometer herausgenommen, verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen. Durch vorangegangene Bestimmung der Tara, des Inhalts sowohl vom Pyknometer wie vom geteilten Halse, und des Ausdehnungskoeffizienten erlangt man die Daten zur Berechnung. Ist p die Tara des leeren Pyknometers, g_0 das Quecksilbergewicht bei 0° bis zum Anfang, g_s bis zum Ende der Skala, welche s Teile trage, so ist der Inhalt I_0 des Pyknometers bei 0° gleich 0,07356 g_0, der Inhalt i_0 jedes Skalenteils 0,07356 $\frac{g_s - g_0}{s}$, und hat man bis zum Skalenteil n abgelesen, so beträgt der Inhalt $I_0 + ni_0$ bei 0°; bei der Temperatur t beträgt er $(I_0 + ni_0)(1 + \beta t)$, wo β der Ausdehnungskoeffizient des Glases ist, der in bekannter Weise bestimmt werden muß. Auch darf die Korrektur für den Meniskus nicht vergessen werden, da bei der Volumbestimmung mit Quecksilber ein konvexer, bei der Untersuchung der Flüssigkeiten ein konkaver Meniskus den Inhalt begrenzt. Bei einigermaßen schmalem Hals (etwa 1 mm) kann man in erster Annäherung beide Menisken als Halbkugeln ansehen, und hat dann für jeden den Betrag von ein Drittel des Halses bei der Skalenablesung in An- resp. Abrechnung zu bringen[1]).

ig. 173. Pyknometer nach L. MEYER

Fig. 174. YOUNGsches Rohr

Noch bequemer in der Handhabung ist die von L. MEYER angegebene, von NEUBECK[2]) beschriebene Form des Pyknometers (Fig. 173), bei welcher der Hals in Gestalt einer schmalen Röhre zuerst nach unten geführt, und dann wieder kurz aufgebogen ist. Der Apparat wird in die in einem Kolben siedende Flüssigkeit gebracht und durch abwechselnde Vermehrung und Verminderung des Druckes gefüllt, während der unterste Teil in die Flüssigkeit taucht. Ist dies ohne Nachbleiben einer Luftblase gelungen, so hebt man den Apparat, der an einem steifen Draht aufgehängt ist, in die Höhe und läßt ihn die Temperatur des Dampfes annehmen, worauf er abgekühlt, gereinigt und gewogen wird. Den Inhalt und die Wärmeausdehnung ermittelt man in gewohnter Weise.

Dichte von Flüssigkeit und Dampf in Koexistenz. (Orthobare Dichten.) Für die Ermittlung der Dichten von Flüssigkeiten bei beliebigen Tem-

[1]) Genaueres über Meniskuskorrekturen auf S. 375.

[2]) Z. physikal. Ch. **1**, 652. 1887.

peraturen unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes, der orthobaren Dichten, hat YOUNG[1]) ein einfaches und sehr genaues Verfahren angegeben. Zwei möglichst gleiche Glasröhren (Fig. 174) von 1—2 mm Weite und 10 bis 20 cm Länge, deren Wandstärke etwa 2 mm beträgt, werden mit Teilung versehen und innerhalb der geteilten Strecke genau kalibriert. Dann wird an jede eine kleine Kugel (b) angeblasen, die beide nicht gleich groß sind und etwa einhalb und ein Drittel soviel fassen können wie die Röhren. Nunmehr werden deren Fassungsräume ermittelt und dann in jedes Gefäß solche Mengen des Objektes eingeführt, die bis in die Skala reichen. Hierauf wird oben durch Auspumpen (eventuell unter Kühlen) die Luft entfernt und dann bei c abgeschmolzen. Die eingeführten Mengen können durch Wägung der Apparate vor und nach dem Verschließen ermittelt werden, das Volum des flüssigen Teiles ist direkt auf der Skala abzulesen, und durch einfaches Umkehren des Rohres ergibt sich aus der Höhe der Flüssigkeitssäule und der Skalenteilung das Volumen bei c[2]). Erwärmt man das ganze Rohr, so dehnt sich die Flüssigkeit aus, und man kann die Volumina beider Phasen direkt ablesen und dann mittels des Glasausdehnungskoeffizienten korrigieren. Sind nun die Gewichtsmengen in beiden Gefäßen P_1 und P_2, die jeweiligen Volumina der flüssigen und der dampfförmigen Teile V_1 (V_2) und v_1 (v_2) und D und d die gesuchten zugehörigen Dichten,

so ist
$$P_1 = V_1 D + v_1 d \qquad P_2 = V_2 D + v_2 d$$
und
$$D = \frac{P_1 v_2 - P_2 v_1}{V_1 v_2 - V_2 v_1} \qquad d = \frac{P_1 V_2 - P_2 V_1}{V_2 v_1 - V_1 v_2}.$$

Kompressibilität von Gasen. Die Messung der Zusammendrückbarkeit von Gasen und Dämpfen läßt sich bei niedrigen Drucken mit den zur Dampfdichtebestimmung dienenden Apparaten nach HOFMANN-GAY-LUSSAC ausführen, wenn man an das Versuchsrohr (S. 372) noch ein Manometer ansetzt[3]). Eine zu beachtende Fehlerquelle ist die Adsorption an den Wänden, vgl. S. 90, Anm. 1, sowie FREUNDLICH, Kapillarchemie.

Die Anwendung höherer Drucke erfordert Verstärkung aller Teile des Apparates. Man schließt dann das Meßgefäß nach Art der Flüssigkeitspiezometer (s. d.) in einen druckfesten Mantel ein. Bezüglich technischer

[1]) J. chem. Soc. London **59**, 37 u. 911. 1891. Hier beschrieben nach TER GAZARIAN, J. Chim. physique **4**, 140. 1906. Siehe auch v. HIRSCH, Wied. Ann. **69**, 456. 1899.

[2]) Über Ermittlung des Volums bei c aus dem Auftrieb in Wasser vgl. CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. **49**, 199. 1904.

[3]) Über feinere Messungen vgl. RAYLEIGH, Z. physikal. Ch. **37**, 713. 1901; **41**, 71. 1902. Weitere Literatur im Bericht d. Deutschen Atomgewichtskommission.

Einzelheiten sei auf AMAGAT und die Abhandlungen des Physik. Laboratoriums zu Leiden[1]) verwiesen. (Druckpumpen s. unten.)

Kompressibilität von flüssigen und festen Stoffen. Die Effekte betragen pro Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur 0,0002—0,02% des Anfangsvolums. Man kann entweder mit sehr feiner Volummessung mittels des von RÖNTGEN und SCHNEIDER[2]) verbesserten OERSTEDschen Piezometers oder mit sehr hohen Drucken arbeiten. Hierfür eignet sich die Methode von RICHARDS und STULL[3]), die die mühsame Kalibrierung der Piezometerkapillaren erspart und vom Einflusse der Kompressionswärme nur wenig berührt wird. Man füllt das etwa 20 cm³ fassende Glasgefäß (Fig. 175) luftfrei mit Quecksilber, bis der scharfgespitzte obere Platinkontaktdraht dieses eben berührt oder ein wenig eintaucht, und ermittelt das Gewicht des Quecksilbers. Dann bringt man es mittels eines Halters in eine starke Bombe aus Eisen oder Stahl (s. u.); der untere Draht taucht in eine die Bombe etwa zur Hälfte füllende Quecksilberschicht, der obere wird isoliert durch den Deckel geführt. Darauf wird die Bombe mit Glycerinwasser vollgefüllt, verschlossen und durch eine Stahl- oder Kupferkapillare mit der Druckpumpe verbunden, die Drähte werden durch einen Akkumulator und ein Galvanoskop oder eine elektrische Klingel zu einem Stromkreise verbunden. Gibt man Druck, so sinkt das Quecksilber, der Strom wird unterbrochen und der Stromindikator zeigt nichts an. Man läßt den Druck nach, bis eben wieder Strom fließt, notiert den Druck und entlastet völlig. Dann führt man durch eine genau oberhalb des Trichters im Deckel angebrachte verschraubbare Öffnung mittels einer Kapillarpipette eine gewogene Quecksilbermenge ein, 0·02 bis 0·05 g, je nach dem Druckintervall, verschließt wieder, gibt abermals Druck und notiert wieder den jetzt um 50—100 Atmosphären höheren Druck, bei dem Strom angezeigt wird. So fährt man fort, bis zum Ende des

Fig. 175. Flüssigkeitspiezometer

[1]) KAMERLINGH ONNES und Mitarbeiter; vgl. ferner COHEN u. SCHUT, Piezochemie, Leipzig, AKAD. VERLAGSGESELLSCHAFT.

[2]) Wied. Ann. **29**, 165. 1886.

[3]) Z. physikal. Ch. **49**, 1. 1904 und **61**, 77. 1908. Weitere Literatur bei COHEN und SCHUT, Piezochemie, Leipzig, AKAD. VERLAGSGESELLSCHAFT. Als Druckpumpe kann die CAILLETETsche dienen. Sehr gute und starke Instrumente liefern SCHÄFFER & BUDENBERG (Magdeburg). Diese Firma stellt auch Stahlbomben her. Über Kompressibilität von Glas vgl. E. P. PERMAN u. W. D. URRY, Pr. physic. Soc. London **40**, 186. 1928.

Manometers. Aus den so gewonnenen Daten ergibt sich die scheinbare Kompressibilität von Quecksilber. Hat man anfangs g Gramm Quecksilber im Gefäß, und stand der Druck zuerst auf p_1, dann nach Zufügung der kleinen Menge x Gramm auf p_2, so haben die g Gramm $(= \frac{g}{13,55}$ cm³ bei 18°) durch die Kompression $\frac{x}{13,55}$ cm³ Volum verloren, vorausgesetzt, daß das Glasgefäß selbst unverändert geblieben ist. Dann wäre die Kompressibilität des Quecksilbers pro Atmosphäre[1] $\beta' = \frac{x}{g \cdot (p_2 - p_1)}$. Da die Glasmasse aber auch nicht inkompressibel ist, ist x zu klein. Die Korrektur bringt man am einfachsten durch Addieren der von AMAGAT ermittelten Kompressibilität des Glases an. Sie beträgt bei Zimmertemperatur $2,3 \cdot 10^{-6}$. Für β' findet man so $3,8$—$3,9 \cdot 10^{-6}$, kaum merklich abhängig vom Druck.

Hat man den Koeffizienten β einer beliebigen Flüssigkeit, etwa einer Salzlösung, zu untersuchen, so muß diese das Gefäß bis zur Mitte des weiteren Seitenrohres füllen, von da an bleibt Quecksilber. Die Mengen werden wieder gewogen. Hier setzt man etwa 0,2—0,5 g Quecksilber für jeden Einzelversuch zu. Sind m Gramm Lösung (spez. Gewicht d), n Gramm Quecksilber anfangs vorhanden, für das Druckintervall $p_2 - p_1$ wieder y Gramm Quecksilber zugesetzt worden, so erhält man β folgendermaßen

Fig. 176.

$$(p_2 - \qquad 13,55$$

w ist das Gewicht Quecksilber, das man statt y gebraucht hätte, wenn die Lösung durch das gleiche Volum Quecksilber ersetzt worden wäre.

Für feste Körper kann man das gleiche Prinzip anwenden, nur müssen die Gefäße etwas anders ausgebildet sein. Fig. 176 zeigt eine von RICHARDS und STULL[2]) benutzte

griffen werden und nicht porös sind. Der Stöpsel ist hohl, um zwecks Belastung mit Quecksilber gefüllt zu werden.

[1]) Man beachte, ob das Manometer auf Atmosphären oder kg/cm² lautet. Eichungen führt die Physik.-Techn. Reichsanstalt aus.

[2]) Z. physikal. Ch. 49, 1 (1904) u. 61, 77. 1908; siehe auch COHEN u. DE BOER, Z. physikal. Ch. 84, 71. 1913. Daselbst auch Formen für mit Hg nicht verträgliche Stoffe. Zwischen Quecksilber und nicht von ihm angreifbaren Stoffen bleibt leicht

Die Druckbombe. Als Material kommt am meisten Stahl von möglichst hoher Festigkeit und Zähigkeit in Betracht (z. B. ist mit gutem Erfolg Chromvanadinstahl verwendet worden). Deckel und Boden[1]) können stets beliebig stark gewählt werden, dagegen wird das Verhältnis der lichten Weite zur Wandstärke vorher sorgfältig zu berechnen sein. Bezeichnet man mit s die Wandstärke, mit d die lichte Weite (in Zentimetern), mit k die „zulässige Zugspannung" (Festigkeit), mit p den inneren Überdruck (in Kilogramm/Quadratzentimeter), so ist für Röhren

$$\ldots - 1{,}3\,p \quad /$$

oder, wenn

$$\frac{2s}{d} + 1 = \xi, \qquad p = k \cdot \frac{\xi^2 - 1}{0{,}4 + 1{,}3\,\xi^2},$$

ferner für Kugeln, wo also d den inneren Durchmesser bedeutet:

$$d \; - \; 2 \left(\sqrt{\;\; k - 0{,}65} \right.$$

Die Werte von k sind bei Zimmertemperatur für Flußstahl 13000, weichen Stahl 7000, Gußeisen 2300, Kupfer 3500, Glas 300—900. Jedenfalls wird man in der Praxis $s:d$ größer annehmen, etwa dreimal oder mehr, als die Formeln angeben, besonders bei Glas[2]).

Übrigens ist oben natürlich die Formveränderung durch Dehnung außer Betracht geblieben.

Die Einbruchsfestigkeit eines langen Rohres von der Wandstärke s und dem Radius r cm gegen den äußeren Überdruck ist näherungsweise[3])

wo E den Elastizitätsmodul bedeutet. Dieser beträgt bei Kupfer und Nickel

---

etwas Luft. Diesem Fehler kann man begegnen durch Abrundung der scharfen Ecken und Kanten und ferner dadurch, daß man den Versuch nicht mit dem Überdruck Null, sondern mit einigen Atmosphären beginnt.

Der Boden soll nicht plan, sondern der größeren Festigkeit wegen rund ausgedreht sein.

[2]) Über das Verhalten von Gefäßmaterialien bei hoher Belastung vgl. z. B. BRIDGMAN, Phil. Mag. (6) 24, 63. 1912 und Pr. Am. Acad. 62, 187. 207. 1927.

[3]) Die Hütte, Ing. Taschenbuch, Bd. I; s. a. COOK, Phil. Mag. (6) 50, 844. 1925; H. MELHARDT, Die Wandstärkeberechnung druckbeanspruchter Gefäße. Leipzig, (1929). Über Glas, auch bei hohen Temperaturen, vgl. LAUBENGEYER, Ind. eng. Chem. 21, 174. 1929.

$1{,}2 \cdot 10^6$, bei Eisen und Stahl 1,7 bis $2{,}1 \cdot 10^6$, bei Messing $0{,}7 \cdot 10^6$, bei Silber $0{,}8 \cdot 10^6$, bei Bronze $1{,}7 \cdot 10^6$, bei Blei $0{,}2 \cdot 10^6$ kg/cm² und wird mit steigender Temperatur wesentlich kleiner. Ein langes luftleeres Messingrohr von 1 cm Radius und 0,1 mm Wandstärke wird also bereits durch den Atmosphärendruck eingequetscht.

Fig. 177.

Kurze Rohrstücke (Länge < Durchmesser) vertragen mehr als lange.

Gas- und flüssigkeitsdichter Abschluß als Bombe an den verschiedenen Verbindungsstellen der Einzelteile wird in verschiedener Weise erzielt. Die meistgefährdete Stelle ist die zwischen Bombenrohr und Deckel, weil hier die größte Dichtungsfläche liegt. Für geringe Drucke bis etwa 300 kg/cm² kann man mit einem in die Bombenstirnfläche eingelassenen Ring aus Vulkanfiber auskommen[1]), in den sich am Deckel ausgedrehte scharfe Ringe drücken; wie dies bei kalorimetrischen Bomben üblich ist (vgl. Kap. 13, S. 462); der Deckel kann bei solchen geringen Drucken direkt, statt mit Überwurfmutter, aufgeschraubt werden. Bis gegen 1000 kg/cm² reicht man mit keilförmigen Nuten in Deckel und Bombenstirnfläche aus[2]), in die (vgl. Fig. 177 und 178) Ringe aus Silber- oder Kupferdraht gelegt wurden, der Art, daß ihr Durchmesser etwas größer ist als die obere Reihe der Keilnut[3]); hier empfiehlt sich die Verwendung einer Überwurfmutter. Für sehr hohe Drucke genügt auch dies nicht mehr und man hat mannigfache Formen angegeben. Vielfach wird der Deckel mit einem konischen Ansatz versehen, die Innenwand der Bombe entsprechend konisch ausgedreht und eventuell eine passende Manschette aus weichem Material dazwischen gelegt. Weit sicherer ist aber das von HABER und LE ROSSIGNOL[4]), STUCKERT und ENDERLI[6]) verwendete Prinzip, den beiden

Fig. 178. Bombe mit Ringdichtung

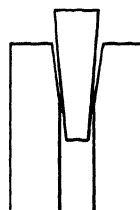



Fig. 179. Bombe mit Konusverschluß

[1]) DRUCKER, Z. physikal. Ch. 52, 653. 1905.

[2]) DRUCKER, Z. physikal. Ch. 52, 653. 1905.

[3]) RITZEL, Z. physikal. Ch. 60, 319. 1907. Vgl. auch NOYES u. COOLIDGE, Z. physikal. Ch. 46, 323. 1903.

[4]) Z. Elektrochem. 14, 186. 1908; 19, 57. 1913.

[5]) Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Halle, W. KNAPP, 1913.

[6]) Z. Elektrochem. 19, 570. 1913.

Konusflächen etwas verschiedene Kegelwinkel zu geben; derartige Anordnungen (Fig. 179) sind gasdicht und leichter zu lösen als die anderen. Der Deckel darf auch aus anderem Metall bestehen als die Bombe, nur sollen die thermischen Ausdehnungen nicht sehr verschieden sein, wenn man bei hohen Temperaturen arbeiten will.

Man kann die Dichtung auch in der zylindrischen Bohrung der Bombe bewirken. In einfacher, sehr leistungsfähiger Weise hat dies Des Coudres[1]) durch einen erweichten Vulkanfiberring *d* erreicht, der an dem durch Bajonnetverschluß fest eingedrückten Deckel (*D*) sitzt (Fig. 180). (Die Deckelbohrung nimmt ihrerseits gedichtete andere Apparatteile auf.) In analoger Weise ist die Dichtung von Johnston und Adams[2]) und Cohen[3]), Staehler[4]) ausgeführt worden.

Fig. 180. Bombe mit Bajonnetverschluß

Bridgman[5]) verwendete diese Anordnung in der Form, daß er die Dichtung direkt am Preßstempel anbrachte und den Deckel ganz wegließ. Der Stempel (Fig. 181) besteht aus einem oberen Teile *P* und einem unteren *A*. *P* drückt auf den Ring *R* aus Hartstahl, dieser auf den weichen Stahlring *C*. *C* ist unten zu einer Nut ausgedreht und dort mit Lötzinn gefüllt. Darunter folgt endlich der direkt auf *A* ruhende Dichtungsring *B* aus Kautschuk. Es ist leicht erkennbar, daß *B* um so stärker zusammengedrückt wird, folglich um so dichter abschließt, je höher der auf *P* wirkende Druck ist.

Fig. 181. Dichtung nach Bridgman

Röhren, die in den Bombenkörper oder den Deckel eintreten, pflegt man an konischen Endstücken zu montieren und mit entsprechend geformten Dichtungsschichten aus Leder, Fiber, Elfenbein oder auch Blei fest einzuschrauben, da sie im allgemeinen nicht wieder abgenommen zu werden brauchen. Isoliert durchzuführende Teile (Stromleitung) befestigt man in gleicher

[1]) Ber. Sächs. Ges., Mathem. Naturw. Kl. **62**, 296. 1910.

[2]) Am. J. Sci. **31**, 501; Ref. Z. Instr. **31**, 293. 1911.

[3]) Vgl. die ausführlichen Angaben und Zitate bei E. Cohen u. W. Schut, Piezochemie, Leipzig 1919.

[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2070. 1913.

[5]) Pr. Am. Acad. **49**, 627. 1914; Ref. D. Mech.-Ztg. 1915, S. 67.

Weise, etwa nach Fig. 182. Druckübertragende Flüssigkeiten (Glycerinwasser)[1]) werden durch starkwandige, elastische Kapillarröhren geführt. Bis 1000 kg/cm² kann man Kupferrohr von 1,5 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke verwenden, bis 4000 entsprechende Stahlröhren. Für höhere Drucke hat BRIDGMAN (l. c.) Stahldrähte ausgebohrt und dann gehärtet. Vgl. auch S. 275.

Die Druckerzeugung erfolgt meist durch hydrauliche Pumpenpressen, von denen früher die ältere Form CAILLETEST[2]), jetzt aber besonders die äußerst leistungsfähige neue Form von SCHÄFFER & BUDENBERG in Magdeburg verwendet wird. Eine Beschreibung der Instrumente darf unterbleiben, da man sie nicht selbst herstellen kann und die Arbeitsvorschrift ihnen beigefügt wird.

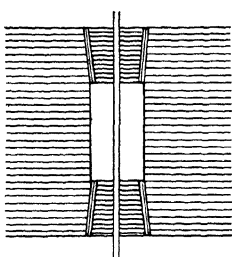



Fig. 182. Durchführung

Eine Bombe mit Rührwerk findet sich bei STUCKERT und ENDERLI (l. c.) angegeben, eine andere, bei welcher die Entnahme von Analysenproben ohne Öffnen möglich ist, bei SILL[3]), eine Einrichtung zur automatischen Konstanthaltung des Druckes bei langdauernden Versuchen beschrieben COHEN und DE BOER[4]), eine Anordnung mit Glasfenstern zur Beobachtung im Innern der Bombe W. WAHL[5]).

Druckmessung. Hierzu dienen die S. 204ff. besprochenen Hochdruckmanometer. Kolben- und Federmanometer schließt man, wie oben beschrieben, mit Kapillarröhren an die Bombe an, andere, wie die elektrischen Widerstandsmanometer, setzt man mit hinein und hat dann nur die Leitungen nach außen zu führen.

Zur Bestimmung der Temperatur in den Bomben eignen sich Thermosäulen und elektrische Widerstandsthermometer (vgl. Kap. 19)[6]).

[1]) Quecksilber wirkt bei sehr hohen Drucken zerstörend auf Metalle; BRIDGMAN, Pr. Am. Acad. 46, 326. 1911.

[2]) Fabrikant DUCRETET in Paris.

[3]) J. Am. chem. Soc. 38, 2632. 1907.

[4]) Z. physikal. Ch. 84, 32. 1913; vgl. auch COHEN u. SCHUT l. c.; ferner COHEN, Z. physikal. Ch. 104, 323. 1923, wo auch andere Spezialeinrichtungen für verschiedene Zwecke beschrieben sind. Über Bomben für hohe Temperaturen vgl. auch MOREY, J. Am. chem. Soc. 39, 1173. 1917.

[5]) Z. physikal. Ch. 83, 708. 1913.

[6]) Über eine Spezialform vgl. COHEN u. DE BOER, Z. physikal. Ch. 84, 56. 1913.

Neuntes Kapitel

Siedepunkt, Dampfdruck, Schmelzpunkt und kritische Größen

Dampfdruck, Siedepunkt. Der Druck gesättigter Flüssigkeitsdämpfe[1]) wird entweder nach der statischen Methode durch Bestimmung des Druckes in einem abgeschlossenen Volum, oder nach der dynamischen Methode zur Ermittlung der Siedetemperatur bei gegebenem Druck bestimmt. Bei der ersten Methode herrscht zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf (praktisch) dauerndes Gleichgewicht, während bei der dynamischen Methode das Temperaturgleichgewicht stationär ist, bedingt durch die gleichzeitige Zu- und Abfuhr von Wärme. Die statische Methode ergibt daher den tatsächlichen Dampfdruck der im Apparat befindlichen Flüssigkeit, während die dynamische nur die quantitativ vorherrschenden Vorhänge anzeigt. Bei Verwendung vollstständig einheitlicher Flüssigkeiten geben beide Methoden identische Resultate[2]), jedoch sind derart reine Flüssigkeiten nur sehr schwierig zu haben. Spurenhaft gelöste flüchtige Stoffe[3]) (Luft, Benzol) verändern den Siedepunkt nicht merklich, weil sie außerordentlich bald fortdestillieren, erhöhen aber den tatsächlich statisch gemessenen Dampfdruck der Flüssigkeit häufig sehr bedeutend. Wo es sich also um die Druckmessung eben derartiger „verunreinigter" Flüssigkeiten, also Lösungen handelt, führt nur die statische Methode zum Ziel, während die dynamische Methode vorzuziehen ist, wenn man trotz des Vorhandenseins geringer Mengen flüchtigerer Verunreinigungen den Dampfdruck der Flüssigkeit wissen will.

Statische Messung des Dampfdruckes. Bei reinen Stoffen hat man außer der Temperatur nur den Druck zu bestimmen. Das Manometer wählt man je nach dessen Größe unter den in Kap. 7 beschriebenen Formen aus; zu beachten ist dabei, daß die Dämpfe weder die Manometerflüssigkeit chemisch angreifen noch sich in ihr lösen dürfen. Liegt die Versuchstemperatur tiefer als die des Zimmers, und besteht also nicht die Gefahr der Dampfkondensation im Manometer, so braucht nur das Gefäß mit der Versuchssubstanz in den Thermostaten gebracht zu werden, da es für die Übertragung des Druckes auf das Manometer gleichgültig ist, welche Temperatur

[1]) Der Dampfdruck ist hier nur der über einer planen Fläche. Über seine Messung bei gekrümmten Oberflächen (in Kapillarrohren) vgl. J. L. Shereshefsky, J. Am. chem. Soc. 50, 2966, 2980. 1928.

[2]) Ramsay u. Young, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 2109. 1886; Kahlbaum, Z. physikal. Ch. 13, 14. 1894.

[3]) Tammann, Wied. Ann. 32, 683. 1887.

in den Verbindungsröhren herrscht. Hat aber das Versuchsgefäß höhere Temperatur, und kann oder will man das Manometer nicht ebenfalls erwärmen und in den Thermostaten bringen, so wendet man ein Zwischenmanometer an. Dieses dient nur als Nullinstrument und kann deshalb meist in kleiner Form gebaut werden. Man bringt es, an das Versuchsgefäß angeschlossen, mit in das Bad und schließt auf einer anderen Seite das Hauptmanometer an. Zeigt das Zwischenmanometer keinen Druck, so ist der Dampfdruck gleich dem am Hauptmanometer abgelesenen. Man kann hierfür ein Quarz- oder Glasmanometer nach Fig. 111, S. 207 verwenden, von einer Empfindlichkeit, die dem zulässigen Fehler entspricht. Bei nicht zu hohen Temperaturen, wo der Dampfdruck des Quecksilbers vernachlässigt werden darf, eignet sich das mit einem „versenkten Hahn" ausgestattete Instrument Fig. 183, deren Schenkel mit — hier nur angedeuteter — kurzer Teilung[1]) versehen sind[2]). Wird der Dampfdruck des Quecksilbers merklich, so ist die Anbringung einer Korrektur dafür unsicher. Denn er darf nur dann voll von dem außen abgelesenen Drucke abgezogen werden, wenn vom inneren Meniskus der Quecksilberdampf sich völlig gleichmäßig über den ganzen Innenraum verteilt hat, ist aber ganz außer Betracht zu lassen, wenn Quecksilber nur als schwerer, unvermischter Dampf über dem Meniskus ruht. Die wirkliche Verteilung ist kaum festzustellen.

Fig. 183. Quecksilber-Zwischenmanometer.

Vor Beginn der Messung sind — wie oben erwähnt — Fremdgase zu entfernen. Dies geschieht, indem man die Substanz im Rezipienten stark abkühlt, am besten bis zur Erstarrung, und dann rasch und kräftig auspumpt. Hierauf sperrt man von der Pumpe ab, erwärmt, wenn möglich bis zum leichten Sieden, kühlt wie vorher stark ab und verbindet wieder mit der Pumpe. Dies wiederholt man mehrmals. Es empfiehlt sich, nach der eigentlichen Druckmessung das Auspumpen zu wiederholen, um festzustellen, daß der Druck konstant bleibt. Besteht bei Gemischen die Gefahr, daß durch diese Vorbereitung die Zusammensetzung geändert wird, so muß nachher eine Analyse gemacht werden.

[1]) Statt dieser kann auch eine kurze hinter den Schenkeln aufgehängte Skala benutzt werden.

[2]) Das Hahnküken ist hohl, unten offen und oben mit einem kleinen Loch versehen (a), um immer mit Quecksilber gefüllt werden zu können, so daß die Querbohrung ganz abgeschlossen ist.

Während des Auspumpens kann das Manometer oder Zwischenmanometer bereits angeschlossen sein. Man legt dann eine später durch Hahn oder durch Abschmelzen bei *n* abschließbare Nebenleitung *N* (nach Fig. 184). Den bei *l* mündenden Teil der Nebenleitung benutzt man nach dem Abschmelzen bei der Messung, um dort die zur Druckübertragung erforderliche Luftmenge zu regulieren.

Fig. 184.

Von dem störenden Einfluß leicht flüchtiger Verunreinigungen kann man sich häufig dadurch freimachen, daß man den Partialdruck der Verunreinigungen zu beiden Seiten des Manometers praktisch gleich macht. Dies wird z.B. bei Wasser und wässerigen Lösungen durch das Differentialtensimeter (Fig. 185) erreicht[1]). Man bringt in die eine Kugel konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, oder ein beliebiges anderes Absorptionsmittel für Wasserdämpfe ohne meßbaren Eigendruck, in die andere Kugel die zu messende wässerige Flüssigkeit, in das Manometer (etwa 2—3 mm Durchmesser) die Indikatorflüssigkeit von sehr kleinem Dampfdrucke, die sich mit Wasser nicht mischt (Quecksilber, Olivenöl, Paraffinöl, Bromnaphthalin, Tetralin); hierauf schmilzt man alle Öffnungen bis auf eine zu, die mit der Luftpumpe verbunden wird. Das Tensimeter wird dann in horizontaler Lage möglichst weitgehend ausgepumpt, von der Pumpe abgeschmolzen und etwa eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Während dieser Zeit sowie beim Auspumpen ist es ratsam, den Flüssigkeitsbehälter in einer Kältemischung zu kühlen. Wenn der Apparat sich in horizontaler Lage befindet, sammelt sich die Manometerflüssigkeit in den Erweiterungen des Manometerrohres an, so daß die noch vorhandene Luft im ganzen Apparat den gleichen Druck annimmt. Das Tensimeter wird jetzt senkrecht gerichtet und in den Thermostaten gebracht, wo sich nach einiger Zeit die dem Dampfdruck der wässerigen Lösung entsprechende Niveaudifferenz im Manometer einstellt. Durch Neigen kann das Manometer beliebig empfindlich gemacht werden (S. 209). Auch kann man die Trockenkammern und die Flüssigkeitsräume

Fig. 185. Differentialtensimeter

[1]) Vgl. FROWEIN, Z. physikal. Ch. **1**, 1 1887; **17**, 52. 1895.

durch je einen (gut schließenden!) Hahn verbinden, welcher während des Auspumpens offen ist, nach dem Auspumpen aber geschlossen wird; das Auspumpen kann dann in vertikaler Lage geschehen, so daß die Er weiterungen überflüssig sind. An Stelle des Hahns kann auch ein einfaches Verbindungsrohr dienen, welches nach dem Auspumpen zugeschmolzen wird, endlich der S. 260, Anm. 5 erwähnte Quecksilberverschluß.

Soll die Indikatorflüssigkeit nicht an den Wasserdampf angrenzen, so schaltet man Quecksilber zwischen beide[1]).

Ist ein passendes Absorptionsmittel für die Flüssigkeitsdämpfe nicht bekannt, so kann man sich durch sehr energisches Kühlen der einen Kugel (Äther und feste Kohlensäure) helfen, vgl. S. 258, Fig. 159. Den Betrag der Luftkorrektur ermittelt man, indem man beide Kammern mit Äther und fester Kohlensäure abkühlt und den Manometerstand abliest.

Das Differentialtensimeter dient natürlich auch zur Messung des Druckes gasförmiger Stoffe, die mit festen Stoffen im Gleichgewicht sind, z. B. des Dampfdrucks kristallwasserhaltiger Salze. Die festen Stoffe müssen möglichst fein gepulvert angewendet werden; es muß ferner für die genügende Anzahl „Phasen" gesorgt sein[2]). (Vgl. Löslichkeit fester Stoffe in Gasen.)

Kleine Dampfdrucke. Falls Manometer aus irgendeinem Grunde nicht benutzt werden können, besonders bei kleinen Dampfdrucken oder bei sehr schweren Dämpfen, kann oft die Mitführungsmethode verwendet werden, die im Überleiten oder Durchleiten eines indifferenten Gases besteht. Dieses muß auf die Versuchstemperatur vorgewärmt sein. Man mißt einen Druck und das durchgeleitete Volumen, kondensiert die mitgeführte Menge der Versuchssubstanz und wägt sie. Die so aus dem Gasgesetze ermittelte Anzahl Mole verhält sich zu der des Hilfsgases wie der unbekannte Dampfdruck zu dem Druck des Gases. (Näheres darüber in Kap. 12, S. 404). Bei festen Stoffen ist dies Verfahren unsicher, weil die Oberfläche wegen der Abgabe der Verdampfungswärme sich abkühlt[3]).

Über statische Messungen bei festen Lösungen vgl. F. W. KÜSTER[4]).

Kleine Dampfdrucke lassen sich auch mittels der Ausströmungsmethode messen, die für höhere Drucke zum Zweck der Gasdichtebestimmung in Kap. 12, S. 367 beschrieben ist. Für sehr kleine Drucke (unterhalb

[1]) JOHNSTON, Z. physikal. Ch. **62**, 330. 1908; SCHOTTKY, ebenda **64**, 433. 1908.

[2]) Über dynamische Messungen siehe LINEBARGER, Z. physikal. Ch. **13**, 500. 1894.

[3]) Zu starkes Luftdurchleiten ohne genügende Vorwärmung kann die Temperatur stark fälschen (KAHLBAUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3152. 1885).

[4]) Z. physikal. Ch. **51**, 225. 1905; s. a. SPERANSKI, ebenda **46**, 70. 1903.

etwa 1 mm Hg) gilt nach KNUDSEN[1])

G

wo p_1 der (größere) zu messende Druck auf der einen, p_2 der sehr viel kleinere auf der anderen Seite des Loches ist, G die durchgeströmte Gewichtsmenge, t die Zeit, w_1 der Reibungswiderstand des Loches, w_2 der im Außenraume, d die Gasdichte (p_1 und p_2 in Dyn/cm², G in Gramm, t in Sekunden, bei der Versuchstemperatur unter d Dyn/cm²). Meist kann man bei passender Anordnung w_2 vernachlässigen. w_1 ist gleich $\sqrt{\frac{2\pi}{A}}$ wo A die Lochfläche in Quadratzentimetern. Kann man auch p_2 sehr klein gegen p_1 machen, so ist dann bei Gültigkeit von $pv = RT$ und Kenntnis des Molargewichtes M

G

R ist natürlich hier in Erg auszudrücken.

Fig. 186. Kinetische Dampfdruckmessung.

Dieses Prinzip ist mehrfach angewendet worden. Es sei hier in der von TH. H. SWAN und H. MACK[2]) angegebenen Form beschrieben.

Man bringt eine dünne Schicht der Substanz in ein kleines Messinggefäß G (Fig. 186) — nötigenfalls vergoldet — dessen Deckel dicht aufgeschraubt werden kann. Dieser besteht in der Mitte aus einem möglichst dünnen Blech, in das ein sehr feines rundes Loch mit glatten Rändern gebohrt ist. Dessen Größe wird — direkt mittels Okularmikrometer oder auf einem mit bekannten Entfernungen aufgenommenen Photogramme — genau ausgemessen. G wird in ein 4—5 cm weites Glasrohr R dicht ein-

[1]) Ann. Physik (4) 28, 999; 29, 179. 1909; 32, 809. 1910.

[2]) J. Am. chem. Soc. 47, 2112. 1925. — Ferner: WOODROW, Physic. Rev. 4, 119. 1918; SHRADER u. SHERWOOD, ebenda 12, 70. 1918; LANGMUIR, ebenda 3, 239. 1913; 4, 377. 1914; PILLING, ebenda 18, 362. 1921; EGERTON, Phil. Mag. 33, 33. 1917; M. VOLMER, Z. angew. Ch. 34, 150. 1921; Z. physikal. Ch. 115, 232. 1925; H. WEIDE u. F. R. BICHOWSKY, J. Am. chem. Soc. 48, 2529. 1926; TH. DE VRIES u. W. A. RODEBUSH, ebenda 47, 2488. 1925; 49, 656. 1927.

gesetzt, dessen Verlängerung in einer mit festem Kohlendioxyd gekühlten Quecksilberdampffalle *Q* mündet. An diese sind Manometer und Hochvakuumpumpe angeschlossen. *R* und *G* befinden sich in einem Thermostaten.

Die Messung läßt sich gut auf 10^{-4} mm Hg genau ausführen. Bei festen Stoffen muß mit einem sehr engen Loche, also geringer Geschwindigkeit, gearbeitet werden, damit nicht wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit die Temperatur der Oberfläche zu niedrig wird. Man muß natürlich vor dem Versuche erst alle Gase entfernen. Zur Bestimmung des Gewichtsverlustes *G* muß jedesmal der Apparat geöffnet werden; dies kann man vermeiden, wenn man den Hilfsapparat der Fig. 187 anschließt. In diesem, der zwischen *R* und *Q* einzuschalten ist, kann, ähnlich wie in Kap. 11, S. 354, beschrieben, der Dampf durch starke Kühlung kondensiert werden. Man schmilzt dann das Röhrchen ab und wägt; zur Wiederholung des Versuches dient ein zweites Röhrchen. Man braucht dann erst zu öffnen, wenn eine neue Substanz untersucht werden soll.

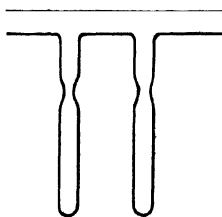



Fig. 187. Kondensationsansatz

Beim Entgasen läßt man am besten die Substanz abwechselnd erstarren und schmelzen.

Bei wässerigen Flüssigkeiten kann man den Druck des Wasserdampfes nach den hygrometrischen Methoden (Taupunkt, Haarhygrometer) bestimmen oder die Gewichtszunahme, die ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erfährt, wenn er in einem Vakuum neben der zu untersuchenden Flüssigkeit längere Zeit steht[1]). Vgl. dazu Kap. 12, S. 403ff.

Dynamische Methode, Siedepunkt. Haupterfordernis der Abwesenheit erheblicher konstanter Fehler in den Siedepunktsbestimmungen ist, daß Thermometer, Flüssigkeit und Dampf die gleiche Temperatur haben und daß die in unmittelbarer Berührung mit Flüssigkeit und Thermometer befindliche Dampfschicht frei von flüchtigen Verunreinigungen ist.

Das Thermometer steht durch Strahlung und Leitung in ständigem Wärmeaustausch mit der Außenwelt; es wird also im allgemeinen nur dann die Temperatur der Umgebung annehmen, wenn die Wärmezu- und -abfuhr groß ist, also wenn die Flüssigkeit rasch verdampft, wenn die Thermometerkugel mit der verdampften Flüssigkeit direkt in Berührung steht, und wenn der Austausch des Thermometers mit der Außenwelt auf ein Minimum reduziert ist.

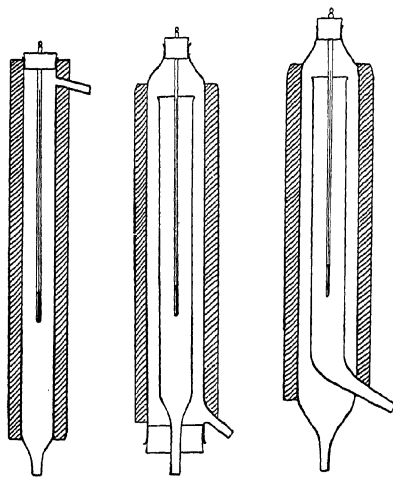
[1]) Vgl. auch Müller-Erzbach, Z. physikal. Ch. **19**, 138. 1892; J. chem. Soc. London **95**, 1772. 1910.

Da gasfreie Flüssigkeiten sich häufig sehr weit überhitzen lassen und dann stoßweise sieden, wobei nur relativ schlechter Wärmeaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit stattfindet, so zeigt ein direkt in die siedende Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer leicht zu hohe Temperatur an. Das beste Mittel, um Überhitzung zu vermeiden, besteht darin, die Flüssigkeit durch Ein- resp. Überleiten ihres eigenen Dampfes bis zur Siedetemperatur zu erhitzen.

Dies erreicht man am einfachsten dadurch, daß man das Thermometer in den Dampf der siedenden Flüssigkeit hineinbringt. Die zunächst auf dem Thermometer kondensierte Flüssigkeit wird weiterhin nur durch den nachströmenden Dampf erhitzt, und das Thermometer zeigt den Siedepunkt dieser auf der Thermometerkugel kondensierten Flüssigkeit an.

Fig. 189.
Dampfmäntel

Der Dampfraum besteht im einfachsten Fall aus einem vertikalen Rohr, welches man besonders bei Siedetemperaturen von etwa 50° aufwärts mit einem Filz- (Fig. 188) oder Dampfmantel Fig. 189 und 190 (KAHLBAUM), umgibt[1]). Als Schutz gegen direkte Bestrahlung des Thermometers durch die Heizflamme dienen Biegungen am Zuleitungsrohr, Asbestschirme, eine Lage Granaten im Siedegefäß oder im Dampfrohr, endlich das Umwickeln der Thermometerkugel mit Asbest oder Watte. Die Temperaturfehler, welche durch Überspritzen der siedenden Flüssigkeit resultieren, sind sehr klein, besonders wenn es sich um einheitliche Flüssigkeiten handelt; zudem ist diese Fehlerquelle häufig durch die Konstruktion des Dampfrohrs ohnehin vermieden.

Sofern nicht abdestilliert werden soll, muß der Dampf durch einen Kühler ständig kondensiert werden. Die alte, wenig wirksame Form des LIEBIGschen Kühlers ist neuerdings durch viele andere von verschiedener Wirksamkeit ersetzt worden. Da bei gegebener Temperatur und Geschwindigkeit der Kühlflüssigkeit die Oberfläche der gekühlten Wand im Ver-

[1]) In den Fig. 188 bis 190, 195 und 199 deutet die Schraffierung einen Schutzmantel aus wärmeisolierendem Material an (Filz, Watte, Asbest, Luft, Dampf

hältnis zum Dampfraume in erster Linie wichtig ist, so hat man Vergrößerung dieses Verhältnisses angestrebt. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, den Kühler in den Dampf einzuhängen (Fig. 191) und die Oberfläche zu vergrößern. Nach FRIEDRICHS[1]) soll besonders günstig ein schraubenförmiger Mantel wirken, den man bei einem glatten Rohr durch Umgeben mit einer (geschlossenen) Glasrohrspirale ersetzen kann.

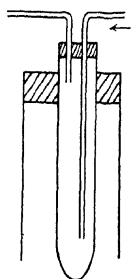



Fig. 191. Innenkühler

Bei Rückflußkühlung soll das zurücktropfende Kondensat nicht in der Nähe des eingetauchten Thermometers eintreten. Dies läßt sich in beliebiger Weise erreichen.

Erheblich verunreinigte Flüssigkeiten müssen zuvor unter Benutzung von Dephlegmatoren fraktioniert werden[2]). Ein sehr wirksamer, dabei einfach herzustellender Dephlegmator ist der HEMPELsche[3]) (Fig. 192). Die Füllung besteht aus etwa 4 mm großen Glaskugeln[4]). Zum Destillieren kleiner Flüssigkeitsmengen eignet er sich nicht, da an den Glasperlen nach Beendigung der Destillation eine ziemlich große Menge Flüssigkeit haften bleibt. Zum Fraktionieren kleiner Mengen bringt man daher die Glasperlensäule direkt in das zylinderförmige

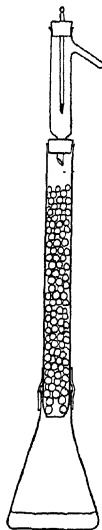
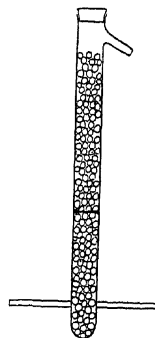



Fig. 192. Fig. 193. Fig. 194.
Dephlegmatoren

[1]) Z. angew. Ch. 33, 29. 1920.

[2]) Das Trennen von Flüssigkeiten, die konstant siedende Gemenge bilden, gelingt nur durch abwechselndes Fraktionieren bei zwei verschiedenen Drucken.

[3]) Z. anal. Ch. 20, 502. 1881, vgl. auch YOUNG, J. chem. Soc. London 1899, 694, über die relative Wirksamkeit verschiedener Dephlegmatoren. Außerdem YOUNGS Monographie „Fractional Distillation", London 1903. Ferner PAUL u. SCHANTZ, vgl. S. 287, Anm. 2 und besonders v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 1923 (SCHIMMEL & Co., Miltitz b. Leipzig).

[4]) Bei Wasser dürfen Glasperlen nicht angewendet werden.

Siedegefäß (Fig. 193) oder wendet den Youngschen „]
mator an (Fig. 194).[1])

Auch bei genauen Siedepunktsbestimmungen fast reiner Flüssigkeiten wird man zur Sicherheit vor den Dampfraum einen Dephlegmator vorschalten. Der in Fig. 195 abgebildete Apparat, der sich jederzeit leicht herrichten läßt, kann z. B. zur Kontrolle des 100°-Punktes eines Thermometers dienen.

Die etwas abgeänderte Form[2]) (Fig. 196) bietet durch den drehbaren Kühler den Vorteil, daß man abwechselnd fraktionieren und den Siedepunkt bestimmen kann.

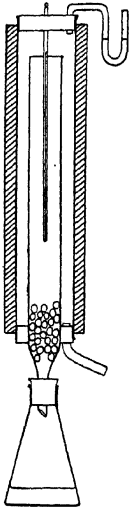



Fig. 195. Doppelter Dampfmantel

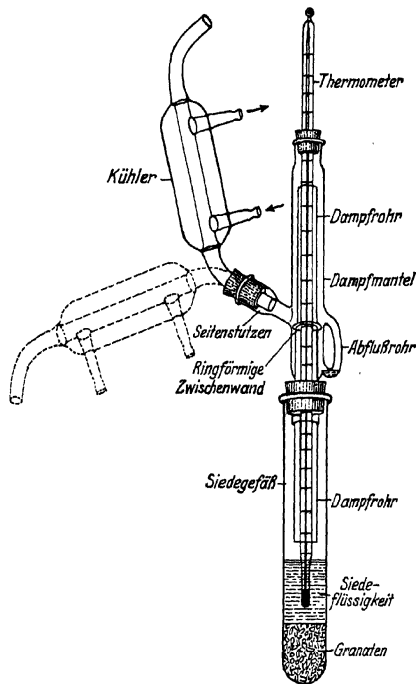



Fig. 196. Siedeapparat mit Destillieransatz

Bei Flüssigkeiten, welche beim gewünschten Druck unterhalb der Zimmertemperatur sieden, ist es natürlich nicht statthaft, das Thermometer in den Dampfraum zu bringen, da sich auf dem Thermometer überhaupt keine

[1]) Bei hochsiedenden Flüssigkeiten muß der Dephlegmator gut geschützt, eventuell von außen auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden. Andere Formen bei S. Young, Fractional Distillation, London 1903. Macmillan.

[2]) Paul und Schantz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2285. 1914 und Arch. d. Pharm. 257, 124. 1919. Daselbst ausführliche Vergleichsangaben.

Flüssigkeit kondensieren wird[1]). Man muß dann das Thermometer in die Flüssigkeit tauchen (s. w. u.), oder das von RAMSAY und YOUNG[2]) allgemein für dynamische Bestimmung des Dampfdrucks vorgeschlagene Verfahren anwenden (Fig. 197).

Bei diesem Verfahren wird ein Thermometer an der Kugel mit passendem, porösem Material, Baumwolle oder Asbest, umwickelt, und mittels eines Stopfens luftdicht in eine Siederöhre S mit seitlichem Ansatz r gesetzt. Durch denselben Stopfen tritt das Rohr eines Hahntrichters H, dessen ausgezogene Spitze an der Thermometerkugel mündet. Man verbindet das Ansatzrohr r mit einer gekühlten Vorlage und einem größeren Raum, der als Windkessel dient, um etwaige Druckschwankungen aufzunehmen und setzt das Siedegefäß S in ein Bad, dessen Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit unter dem vorhandenen Druck liegt. Der Versuch wird so geleitet, daß man die Flüssigkeit in den Tropftrichter H bringt, die Umhüllung des Thermometers zunächst durch Öffnen des Hahnes vollständig benetzt, und dann den Hahn so stellt, daß Flüssigkeit in demselben Maße zutritt, wie sie langsam durch r abdestilliert (noch besser so, daß sie langsam von der Asbesthülle abtropft).

r H r

Fig. 197. apparat RAMSAY THOMAS

Die zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten müssen rein sein, da andernfalls der schwerer flüchtige Anteil sich in der porösen Umhüllung anreichert.

198. Siedeapparat für kleine

Ein für sehr kleine Mengen recht brauchbares Verfahren haben SMITH und MENZIES[3]) angegeben. Die Substanz (etwa 0,1 g oder weniger) wird in einen kleinen Ballon (Fig. 198) gebracht und, am Thermometer befestigt, in ein mit einer geeigneten Flüssigkeit gefülltes Becherglas gebracht. Als Siedepunkt gilt die Temperatur des andauernden Austritts von Dampfblasen. Löst sich der Dampf in

RAMSAY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 2112. [2]) Z. physikal. Ch. 1, 237. 1887. Z. physikal. Ch. 75, 494. 1911; J. Am. chem. Soc. 32, 907. 1910. Über Fehler- (Oberflächenspannung u. a.) vgl. das Original.

der Badflüssigkeit, so beobachtet man nicht das Austreten der Blasen, sondern die Einstellung auf eine markierte Stelle im Austrittsröhrchen. Als Korrektur zum Barometerstande ist die auf Quecksilber umgerechnete Höhe der Badflüssigkeit über dem Niveau im Röhrchen zu addieren. Die Dichten geeigneter Stoffe (Wasser, vgl. S. 220, Schwefelsäure 92,8%, Paraffin, $KNO_3 + NaNO_3$ 54,5 : 45,5 nach Gewicht) für verschiedene Temperaturen zeichnet man in ein Diagramm ein und kann damit die erforderliche Reduktion schnell ausführen.

Siedepunkte von Lösungen oder Gemengen. Bei Lösungen und Gemengen ist es nicht statthaft, das Thermometer in den Dampfraum zu bringen, da die Zusammensetzung der auf dem Thermometer sich niederschlagenden Flüssigkeit eine andere ist als die der ursprünglichen.

Fig. 199. Siederohr für Lösungen

Der geeignetste Apparat ist der nach Fig. 199, da eine Überhitzung, sowie ein Auseinanderdestillieren der Komponenten relativ leicht vermieden werden kann. (Bei Dauerversuchen wird ein Rückflußkühler angebracht.) Durch gleichmäßiges kräftiges, fast stürmisches Sieden, durch eine genügend hohe Schicht (direkt nicht geheizter) Flüssigkeit, die vom Dampf durchsetzt wird, durch eine genügend hohe[1]) Schicht „Füllmaterial", d. h. Glasperlen, Granaten, Platintetraeder (s. w. u.), welche die Dampfblasen verteilen, wird für gute Berührung zwischen Flüssigkeit und Dampf gesorgt. Bei kleiner Flamme pflegt kein richtiges Sieden, dagegen leicht Überhitzung und Temperaturgleichheit verschiedener Flüssigkeitspartien einzutreten. Richtiges Sieden erkennt man daran, daß weder eine recht bedeutende Veränderung der Heizflamme, noch Hinzufügen von weiterem Füllmaterial die Temperatur um mehr als einige Tausendstel Grad ändern[2]).

Das Thermometer muß in die Flüssigkeit soweit eintauchen, daß die Kugel vor Beginn des Siedens eben bedeckt ist.

Siedeerleichterer. Gegen das „Stoßen" gasfreier Flüssigkeiten erweisen sich hineingebrachte Gasbläschen sehr wirksam: man leitet entweder einen langsamen Gasstrom durch eine feine Kapillare unter das Füllmaterial ein, oder bringt dorthin poröse lufthaltige Körper: an einem Ende zusammengeschmolzene Kapillarröhren, Bimsstein- oder Specksteinstückchen, Kügelchen aus unglasiertem Porzellan (Platin-) Drahtnetz oder am

[1]) Eine zu hohe Schicht hindert dagegen die Vermischung der Flüssigkeit.

[2]) BECKMANN, Z. physikal. Ch. 21, 248. 1896. Statt Platin kann oft auch Silber verwendet werden.

besten „Platintetraeder“[1]) nach BECKMANN (Fig. 200). Eine Dampfglocke als Siedeerleichterer hat A. KRÖNER[2]) vorgeschlagen. Alle diese Mittel verlieren im allgemeinen an Wirksamkeit, wenn das Sieden ein- oder einigemal unterbrochen wird.

Stets wirksam ist eine lokale starke Überhitzung, die durch Einschmelzen von Warzen aus gutleitendem Einschmelzglas, oder eines dicken Platinstiftes, in den Boden des Siedegefäßes (BECKMANN) oder durch einen elektrisch geheizten etwa 3 mm langen, 0,04 mm dicken Platindraht (v. ZAWIDZKI) erreicht wird. Die Art der Isolierung der beiden Platinzuführungsdrähte durch Glas ist aus Fig. 201 ersichtlich. Bei gutleitenden wässerigen Lösungen können ausgezogene mit Quecksilber gefüllte dünnwandige Kapillarröhrchen als elektrische Siedeerleichterer dienen.

Fig. 200.
Metallblechtetraeder

Druckmessung. Soll der Siedepunkt bei einem etwas anderen Druck als dem der Atmosphäre bestimmt werden, so muß der gasdicht abgeschlossene Apparat mit einer Pumpe und einem Manometer verbunden werden. Am geeignetsten ist hierfür das Vakuummanometer (Fig. 93). Für sehr kleine Drucke resp. Druckdifferenzen verwendet man Öl als Indikatorflüssigkeit oder macht nach S. 209 das Manometer durch Neigen empfindlicher.

Das Manometer soll nicht zwischen Apparat und Pumpe liegen, weil es in diesem Falle leicht zu niedrig zeigen könnte[3]). In jedem Falle schalte man einen Windkessel von wenigstens zwei Liter Inhalt ein, nach folgendem Schema:

Pumpe — Kessel < Apparat / Manometer.

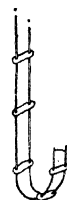



Fig. 201. Elektr. Heizdraht

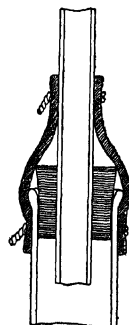



Fig. 202. Geschützter Stopfen

Die gasdichte Verbindung der einzelnen Teile des zusammengesetzten

[1]) Zur Herstellung wird Platinblech (100 cm² = 2 g) zu einem etwa 4 mm dicken Zylinder dicht zusammengerollt und diese Rolle in kurze Stückchen schräg zerschnitten, wobei nach jedem Schnitt die Rolle 180° um ihre Längsachse gedreht wird. Diese „Platintetraeder“ sind wegen ihrer großen Oberfläche und guten Wärmeleitung gleichzeitig ein ausgezeichnetes Füllmaterial: eine 1 cm hohe Schicht ersetzt eine 5 cm hohe Schicht Glasperlen.

[2]) Z. physikal. Ch. **66**, 637. 1909.

[3]) Der Druck gleicht sich selbst bei ziemlich weiten Röhren unter Umständen nur langsam aus. Vgl. KNUDSEN, Ann. Physik (4) **28**, 75. 1909; v. RECHENBERG, J. pr. Ch. (2) **79**, 475. 1909.

Apparates ist häufig nicht ganz leicht zu erreichen. Soweit angängig, wird der Apparat aus einem Stück hergestellt, resp. die einzelnen Teile miteinander verblasen. Gute Gummistopfen, besonders wenn sie mit einem Gummisaughütchen versehen werden (Fig. 202), schließen gut, werden jedoch von vielen Dämpfen angegriffen. Um den Angriff zu verlangsamen, bedeckt man das dem Dampfe zugekehrte Ende des Stopfens mit Platin- oder Goldfolie, mit einem Glimmerblättchen oder mit einer Asbestschicht. Das Goldblättchen soll so groß sein, daß es den Stopfen auch gegen die Rohrwand abschließt[1]) (Fig. 203). Ebenso wie die Asbestschicht wirkt der in Fig. 204 abgebildete Verschluß durch Behinderung der Konvektion schützend. Auch dadurch, daß man die Kondensationsgrenze der Dämpfe bis 2 cm unterhalb des Stopfens legt, im Notfall durch eine sehr lange und enge Kapillare einen langsamen Luftstrom unter den Stopfen einleitet, kann man die Korrosion hintanhalten.

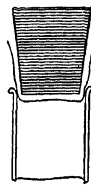



Fig. 203. Metalleinlage

Den besten Verschluß gewähren in derartigen Fällen die allerdings ziemlich subtilen Glasschliffe (eventuell mit Quecksilberdichtung). Korkstopfen schließen nur dann gasdicht, wenn sie mit geschmolzenem Harzkitt übergossen werden.

Reduktion auf Normaldruck. Innerhalb enger Grenzen hängt der Siedepunkt vom Druck in relativ einfacher Weise ab, nämlich nach der Formel

in der Δt die Differenz gegen den normalen Siedepunkt ϑ bei 760 mm für je 1 mm ist und dieser Siedepunkt ϑ in absolutem Werte gerechnet wird (also für Wasser $\vartheta = 373$). Die Größe a variiert von Stoff zu Stoff relativ wenig, und man kann sie mit praktisch ausreichender Genauigkeit zu $1 \cdot 10^{-4}$ annehmen[2]).

Fig. 204. Konvektionsschutz

Um den Druck 760 mm genau einzustellen, bedient man sich eines Manostaten.

Manostaten. Die automatische Aufrechterhaltung eines bestimmten Luftdruckes in abgeschlossenen Apparaten — z. B. für Sieden unter

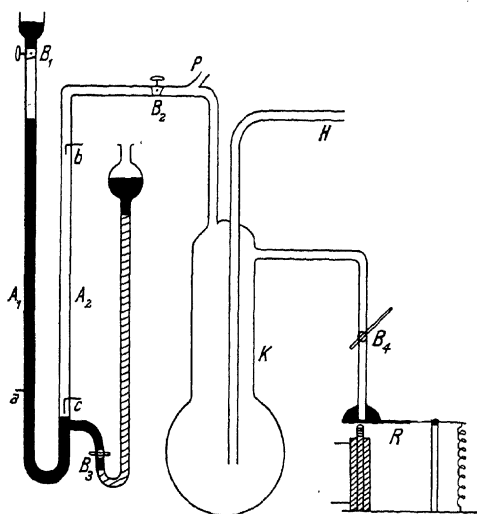
[1]) Siehe auch ERDMANN, Z. angew. Ch. 17, 620. 1904.

[2]) Diese von CRAFTS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 709. 1887, aufgefundene Regel begründet sich theoretisch auf die Formel von CLAPEYRON-CLAUSIUS und die Regel von TROUTON.

bestimmten Drucken — läßt sich in einfacher Weise mittels elektrischer Kontakte an dem Manometerquecksilber bewirken[1]) Fig. 205).

Das vor einer Skala liegende Manometerrohr AA ist mit drei Platinkontakten a, b, c versehen, die in zentrisch liegende Spitzen endigen. Daran schließt sich der Windkessel K, welcher zur Dämpfung der Regulierungsschwankungen bestimmt und mit zwei weiteren Rohransätzen versehen ist. Diese führen zum Hauptapparat (H) und zum Regulator R. R besteht aus einem kleinen Elektromagneten, dessen obere Ankerseite mit weichem Kautschuk belegt ist und gegen das quer abgeschnittene und entweder verdickte oder zugeschärfte Rohrende drückt.

Fig. 205. Manostat

Die Magnetwicklung bildet mit einer passenden Stromquelle und den Kontakten a und c (für Unterdruck) einen Stromkreis[2]). Man schließt zunächst den Hahn B_2 und treibt aus A_1 durch Heben der Quecksilberbirne die Luft aus, schließt dann B_1, wobei darüber eine kleine Menge Quecksilber zurückbleiben soll, und senkt die Birne. Wird jetzt nach Öffnen von B_2 und event. Schließen von B_3 bei P ständig abgesaugt, so steigt das Niveau in A_2, und man stellt die gewünschte Druckdifferenz $A_1 A_2$ durch Einlassen von Quecksilber derart ein, daß a stets eintaucht, c eben berührt (wie in der Figur). Wird nun der Stromkreis eingeschaltet, so arbeitet der Regulator dauernd unter Aufrechterhaltung des eingestellten Druckes; Luft tritt ein, sobald zu starke Saugwirkung bei c Kontakt verursacht. Die Eintrittsgeschwindigkeit drosselt man mittels des Hahnes B_4. Man kann auch B_1 offen lassen; dann sind die Kontakte a und b zu benutzen. Für Überdruck (von P her) bleibt B_1 gleichfalls offen, es werden

[1]) Vgl. Drucker, Z. physikal. Ch. 74, 612. 1910. Die Rohrverbindungen sind hier alle starr gezeichnet.

[2]) Empfehlenswert ist Zwischenschaltung eines Relais, das seinerseits erst den Starkstromkreise R betätigt.

a und *c* benutzt, jedoch muß jetzt *c* stets eintauchen und Stromschluß bei *a* erfolgen[1]). In diesem Falle legt man die Luftöffnung, welche jetzt dem Austritte dient, auf die andere Seite der Regulatorfeder, die kräftig genug vom Magneten gehalten werden muß, um dem Druck zu widerstehen.

Falls man mit Relais (Kapitel 14) arbeitet, welches sowohl Ruhe- wie Arbeitsschaltung hat, braucht man nur zwei Kontakte.

Die Einrichtung erlaubt auf etwa 0,2 mm Hg genau zu arbeiten. Dies fällt erst bei kleinen Drucken (unterhalb 50 mm Hg) merklich ins Gewicht, indem dann, falls der Windkessel nicht genug dämpft, das Thermometer sich nicht fest einstellt, sondern oszilliert.

Größere Präzision erreicht man durch den allerdings komplizierteren Apparat von BECKMANN[2]).

Die Genauigkeit einer Siedepunktbestimmung ist im allgemeinen durch die Fehler einer Temperaturbestimmung (in erster Linie herausragender Faden[3])) begrenzt und kann bei einheitlichen Flüssigkeiten im günstigen Fall auf etwa 0,01° geschätzt werden, unabhängig davon, ob die Thermometerkugel sich im Dampf oder in der siedenden Flüssigkeit befindet. Bei Lösungen und Gemengen ist der Fehler (wegen der Fraktionierung) um so größer, je geringer der Anteil der leichter flüchtigen Komponente ist und je verschiedener die Siedepunkte der Bestandteile sind. Siedepunktsunterschiede können häufig erheblich genauer bestimmt werden; auch hierfür eignen sich die elektrischen Thermometer (vgl. oben).

Zur Bestimmung des Teildruckes der Bestandteile eines Gemenges muß außer dem Totaldampfdruck auch die molare Zusammensetzung des Dampfes bekannt sein. Vgl. das Kapitel über Löslichkeit.

Vakuumdestillation. Die Hauptaufgabe bei Apparaten für Destillation unter vermindertem Druck ist, die Vorlage ohne Unterbrechung des Prozesses auszuwechseln[4]). Beim Versuche befolge man, wenn die genaue Kenntnis des Druckes verlangt wird, das S. 290 angegebene Schaltungsschema.

---

1) Für große Überdrucke kann man noch einen vierten Kontakt oben in A_1 anbringen.

2) Z. physikal. Ch. **79**, 565. 1912. Vgl. auch WADE, J. chem. Soc. London **99**, 984. 1911; ROSE INNES, ebenda 81, 682. 1902; BURT, ebenda 85, 1339. 1904; SPEYERS, J. physic. Chem. **1**, 766. 1898.

3) Dieser Fehler fällt weg bei Benutzung von elektrischen Thermometern (Thermoelement, Widerstand, vgl. Kap. 19.

4) Für diesen Zweck sind viele Anordnungen vorgeschlagen worden, man vgl. FISCHER u. HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2158. 1902; KRAFFT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 262. 1905; sowie die organisch-präparativen Lehrbücher, z. B. GATTERMANN oder HENLE, ferner das Spezialwerk von ANSCHÜTZ u. REITTER, „Destillation unter vermindertem Druck", und die S. 286 zitierten Bücher von YOUNG und v. RECHENBERG.

Schmelzpunkt und Gefrierpunkt[1]. Bei Stoffen, deren Schmelze dieselbe Zusammensetzung hat wie die feste Phase — z. B. bei allen einheitlichen Stoffen — fallen Schmelzpunkt und Gefrierpunkt zusammen; die Temperatur des freiwilligen Erstarrens ist nicht genau definiert, liegt aber manchmal beträchtlich unterhalb des Gefrierpunktes. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich zunächst nur auf einheitliche Stoffe.

Das bekannte, für kleine Substanzmengen in der organischen Praxis übliche Verfahren zur Bestimmung der Schmelzpunkte gibt nur bei genügenden Vorsichtsmaßregeln (dauerndes Rühren) und bei mehrfacher Wiederholung einigermaßen richtige Werte (etwa $+ 0{,}2^\circ$ bis $0{,}5^\circ$). Luftbäder sind wenn möglich zu vermeiden. Als Badflüssigkeiten können Wasser, Paraffinöl, Paraffin, Schwefelsäure oder ein Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat dienen (vgl. S. 136). Die Badflüssigkeit muß in der Nähe des provisorisch bestimmten Schmelzpunktes unter ständigem Rühren langsam erwärmt werden. Die Röhrchen müssen aus möglichst dünnem Glase sein und etwa 1—2 mm inneren Durchmesser haben. Man wende wenig Substanz an, am besten nur so viel, daß einige Körnchen an der inneren Wand des Röhrchens haften[2].

Statt des Röhrchens kann man zwei dünne, durch eine Klammer gehaltene Glasplättchen benutzen, zwischen die einige Substanzkörnchen eingeklemmt sind[3].

Eine weit größere Genauigkeit, die bei höheren Temperaturen nur durch die Thermometerfehler begrenzt wird, gestattet ein anderes Verfahren, bei welchem die Thermometerkugel in die zum Teil erstarrte Schmelze taucht. Die Substanz (von zirka 10 g aufwärts) wird in ein Probierröhrchen gebracht, in dessen Stopfen das Thermometer und der Rührer angebracht sind. Zunächst bestimmt man den Schmelzpunkt angenähert, indem man die Substanz durch Erhitzen nicht vollständig schmilzt, dann das Probierrohr in einen Luftmantel oder in ein DEWARsches Gefäß bringt und unter Rühren die Temperatur abliest. Der Schmelzpunkt ergibt sich dann häufig bereits mit einer hinreichenden Genauigkeit. Bei der eigentlichen Schmelzpunktsbestimmung verfährt man ebenso, nur taucht man das mit Luftmantel versehene Gefäß in ein Bad, dessen Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes liegt. Sehr gut eignet sich für diesen Zweck der

[1] Vgl. u. a. LANDOLT, Z. physikal. Ch. 4, 357. 1890 über die Genauigkeit der verschiedenen Methoden.

[2] Über eine Form des Badgefäßes ohne Rührer vgl. THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 997. 1907. Sie kann merklich unrichtige Werte geben, vgl. E. BERL u. A. KULLN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 811. 1926.

[3] KUHARA u. CHIKASHIGÉ, Chem. Ztrblt. 1900, I, 241.

Gefrierapparat, vgl. Kap. 12. Bei sehr langsam erstarrenden Stoffen, ferner bei sehr genauen Bestimmungen, muß der Einfluß des Rührens und der Badtemperatur berücksichtigt werden. Näheres ist im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen zu finden.

Bei Schmelzen von großer Zähigkeit kann die Wärmeleitung schlecht sein. Es wird dann eine falsche Temperatur gefunden, da man nicht rühren kann. In solchen Fällen muß man sehr langsam arbeiten[1]).

Schmelzpunktsbestimmungen bei hohen Temperaturen führt man mittels des Thermoelementes aus. Für Metalle eignet sich die „Drahtmethode" von HOLBORN und WIEN[2]).

Kann das Schmelzen nicht direkt beobachtet werden, so schmilzt man einen dünnen Stab in die Substanz ein, der, sobald er freigelassen ist, sich verschiebt und dadurch einen elektrischen Anzeiger (Klingel) einschaltet[3]).

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von unreinen Stoffen und Lösungen. Thermische Analyse. Bei unreinen Stoffen ist der Erstarrungspunkt im allgemeinen nicht konstant, weil mit fortschreitender Erstarrung die Zusammensetzung eine Änderung erleidet.

Ein recht genaues Verfahren, welches aus der dilatometrisch meßbaren Schmelzvolumänderung eines erheblich verunreinigten Stoffes den wahren Schmelzpunkt des reinen Stoffes zu berechnen erlaubt, beschrieb V. SSOBOLEWA[4]).

Fig. 206. Erstarrungskurven

Unter Umständen kann man aus der Lage von Anfangs- und Enderstarrungspunkt (Schmelzpunkt) den Schmelzpunkt des reinen Stoffes ermitteln. Zur Feststellung dieser Werte benutzt man am besten einen Apparat mit willkürlich regelbaren Abkühlungsverhältnissen. Erfolgt die Abkühlung so langsam, daß das ins Versuchsobjekt eingesetzte Thermometer jedem Teile des Erstarrungsprozesses genau folgen kann, so stellt die zeitliche Veränderung des Thermometerstandes (langsames oder schnelles Sinken, Konstantbleiben) den Erstarrungsvorgang dar. Die Erstarrung eines unreinen Stoffes (einer Lösung) würde z. B. etwa eine Kurve wie Fig. 206

[1]) Vgl. darüber W. P. WHITE, Am. J. Sci. 28, 453, 474. 1909.

[2]) Wied. Ann. 47, 132. 1892; HOLBORN u. DAY, Drud. Ann. 2, 524. 1900; LOEBE, Z. Elektrochem. 13, 592. 1907. — Über optische Bestimmungen vgl. SIEDENTOPF, Z. Elektrochem. 12, 593. 1906; W. BILTZ, Z. anorg. Ch. 59, 273. 1908.

[3]) Vgl. etwa A. STOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 156. 1916; G. WICK u. E. BARCHFELD, Chem. Fabrik, 1928, 281.

[4]) Z. physikal. Ch. 42, 75. 1903.

ergeben, in der *a* den Anfangs-, *b* den Enderstarrungspunkt bedeutet. Ein reiner Stoff wird ein fast horizontales Mittelstück (*ed*) geben. Neigung und Krümmung der Kurven bestimmen sich nach Erstarrungswärme, spezifischer Wärme und Erstarrungsgeschwindigkeit des Objektes und den Abkühlungsverhältnissen des Ofens, die demnach empirisch zu ermitteln sind. Der weitere Ausbau dieses von FRANKENHEIM zuerst verwendeten Prinzips führt zu der Methode der „thermischen Analyse" von Mehrstoffsystemen[1]).

Über die Ermittlung der Schmelz- resp. Erstarrungswärme aus den Abkühlungskurven vgl. Kap. 13, S. 446.

Enderstarrungspunkte binärer Gemische, besonders eutektische Temperaturen, kann man nach Angabe von E. W. WASHBURN und E. A. SMITH durch Aufnahme des Temperaturverlaufes der elektrischen Leitfähigkeit der Schmelze finden[2]).

Druckeinfluß auf den Schmelzpunkt. Ein mit einfachen Mitteln durchführbares Verfahren, das bis zu mehr als 50 kg/cm² brauchbar ist, hat BUNSEN[3]) angegeben. Ein mit Längsteilung versehenes starkwandiges, enges Glasrohr *A* (etwa 30 cm lang und 0,2 mm weit) wird kalibriert und dann unten sorgfältig an ein weiteres, ebenfalls starkwandiges Rohr *B* (etwa 20 cm) angeschmolzen[4]), welches umgebogen ist und in ein etwas engeres, ebenfalls starkwandiges Röhrchen *C* ausläuft (Fig. 207). *C* ist mit der Untersuchungssubstanz halb gefüllt, von da an folgt luftfreie Füllung mit Quecksilber bis zum Skalenanfang in *A*. Man taucht nun *C* und den unteren Teil von *B* in ein Bad bekannter Temperatur, in dem die Substanz schmilzt, darauf senkt man *B* tiefer ein, wodurch der Druck im Apparat gesteigert wird und Erhöhung des Schmelzpunktes der Substanz erfolgt. Man taucht nun *B* so tief ein, daß eben Schmelzung erfolgt, und liest den Druck in *A* ab, welches vorteilhaft von einem Mantel konstanter Temperatur umgeben ist. Der Druck ist proportional der Länge (unter Berücksichtigung der Kaliberfehler). Zum abgelesenen Druck ist noch die Queck-

A
B
C

Fig. 207. Schmelzdruckapparat

[1]) Experimentelles über die zum Teil komplizierten Apparate bei KURNAKOW, Z. anorg. Ch. **42**, 184. 1904; TAMMANN, ebenda **37**, 303. 1903; Drud. Ann. **10**, 879. 1903; PLATO, Z. physikal. Ch. **55**, 721. 1906; **58**, 530. 1907; STERN, Diss. Leipzig 1908 u. Z. physikal. Ch. **65**, 667. 1909. Ausführliche Besprechung des Verfahrens bei TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, J. A. BARTH, und bei COHEN u. SCHUT, Piezochemie, Leipzig 1919. [2]) Bur. of Standards, J. of Research **3**, 787. 1929.

[3]) Pogg. Ann. **81**, 561. 1850.

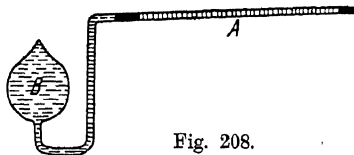
[4]) Besser ist es, noch die Ansätze *A* und *C* aus *B* zu ziehen (BUNSEN), wobei aber auf möglichst zylindrische Form von *A* zu achten ist.

silberhöhe unter Berücksichtigung der mittleren Temperatur zu addieren. Diese ist stets gleich der Höhe, welche das Quecksilber im gefüllten Apparate bei 0° einnehmen würde.

Man füllt zunächst *B* und *C* ganz mit reinem Quecksilber, am besten warm, um die Luft von den Wänden zu entfernen, schmilzt erst dann *A* oben zu und öffnet nun *C*, das eine feine, kurze Spitze hat, taucht es unter die geschmolzene Substanz, saugt durch Erwärmen und Abkühlen von *B* davon eine passende Menge ein und schmilzt *C* sofort vorsichtig ab. Sodann öffnet man *A* nochmals, erwärmt *B*, bis das Quecksilber ganz oben steht, und läßt beim Abkühlen trockene Luft eintreten. Ist die Temperatur des normalen Schmelzpunktes ungefähr erreicht, so wird *A* ebenfalls gut verschmolzen. Der Apparat ist dann fertig vorbereitet.

Die erforderlichen Wandstärken bestimmen sich nach S. 275. Bei einer Weite von 5 mm soll *B* nicht unter 2 mm Wandstärke haben, *A* und *C* entsprechend weniger, um 100 Atmosphären auszuhalten.

Fig. 208. Manokryometer

Die Größenordnung der Schmelzpunktserhöhung durch Druck beträgt einige Hundertstel Grad pro Atmosphäre, und nach der Schmelztemperatur sind die Größenverhältnisse des Apparates zu wählen.

Eine wesentliche Verbesserung der Anordnung bewirkte DE VISSER[1]) dadurch, daß er das Quecksilber wegließ und den Apparat — das Manokryometer (Fig. 208) — nur mit der Untersuchungssubstanz füllte. In der geteilten Kapillare *A* befindet sich Luft, beiderseits begrenzt durch Quecksilber, der übrige Raum *B* ist völlig mit der Substanz gefüllt. Man taucht nun *B* in ein Bad von genau bekannter Temperatur ein und ermittelt aus der Luftsäulenlänge in *A* den Druck, bei welchem in *B* Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Substanz besteht. (Denn es wird bei konstanter Temperatur das Schmelzen aufhören, sobald der dieser Temperatur entsprechende Schmelzdruck erreicht ist.) Hier wird also die erforderliche Ausdehnung wesentlich durch die Schmelzvolumänderung gewonnen, die weit größer ist als die thermische Ausdehnung von Quecksilber. Doch kann man wegen der Größe von *B* nicht so hohe Drucke erreichen wie mit BUNSENS Apparat.

Für höhere Drucke braucht man Kompressionsbomben. Anordnungen

Ref. Z. physikal. Ch. 8, 767. 1892.

dieser Art sind beschrieben bei TAMMANN[1]) und zusammenfassend bei COHEN und SCHUT[2]).

Änderung des spezifischen Volums beim Schmelzen. Man kann die Dichtekurven des festen und des flüssigen Stoffes einzeln als Temperaturfunktionen bestimmen (vgl. thermische Ausdehnung, S. 265). Im Schmelzpunkt endet die Kurve des festen Stoffes, während die des flüssigen meist noch ein wenig in das Gebiet der Unterkühlung hinein beobachtet werden kann. Man erhält also zwei Kurven

$$v = v_0 \frac{1}{1-k(t-t_0)} \qquad v' = v'_0 \frac{1}{1-k'(t-t_0)}$$

wo t_0 eine beliebige Bezugstemperatur bedeutet.

Daraus ergibt sich die Schmelzvolumänderung, wenn v der Schmelzpunkt ist, zu

$$v - v' = \Delta v = \frac{v_0}{1-k(t-t_0)} - \frac{v'_0}{1-k'(t-t_0)}$$

Direkte Beobachtung von Δv ist auf dilatometrischem Wege (vgl. S. 265 ff) möglich. Man bringt die Substanz in flüssigem Zustande in ein dem Manokryometer ähnliches, aber bei A offenes Gefäß und kühlt unter Beobachtung des Quecksilberstandes langsam ab. Am Schmelzpunkt erfolgt ein starker Gang des Fadens, nach völliger Erstarrung wieder eine Verlangsamung[3]). Trägt man Skalenteile und Zeit in ein Diagramm ein, so ergibt sich ein Verlauf nach Fig. 209.

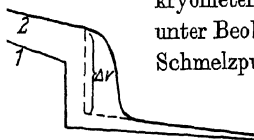



Fig. 209.

Die Knicke sind nur dann scharf und der Abfall völlig senkrecht, wenn die Erstarrungswärme sehr rasch abgeleitet wird. Man wird deshalb besser das Gefäß flach mit dünner Substanzschicht wählen, statt kugelförmig, und den Thermostaten gut rühren. Man beobachtet den Kurvenverlauf, bis er wieder linear wird, und extrapoliert dann geradlinig auf den Moment, wo man das erste Auftreten von Kristallen beobachtet hat (Kurve 2, Fig. 209).

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, s. oben.

[2]) Piezochemie, Leipzig 1919, s. oben, vgl. ferner PUSCHIN u. (
Z. physikal. Ch. 118, 57. 1914.

[3]) Man muß dafür sorgen, daß die Erstarrung vom oberen Teile des Gefäßes ausgeht und erst zuletzt in dem Skalenrohr eintritt, sonst können grobe Fehler auftreten.

Näheres, auch über rechnerische Behandlung solcher Fälle, im Kap. 13 Kalorimetrie. Die Skalenteile des Meßrohres kalibriert man in bezug auf das Volumen des Gefäßes.

Nach der Formel von CLAUSIUS und CLAPEYRON kann Δv aus Schmelzdruck und Schmelzwärme w berechnet, ferner $\Delta v : w$ direkt in einem Versuche ermittelt werden[1]). Näheres darüber wird beim „Eiskalorimeter" besprochen.

Über ein Registrierverfahren nach dem Prinzip des Auftriebs vgl. HESS[2]).

Umwandlungstemperatur. Dieser Name ist gebräuchlich für diejenige Temperatur, bei der eine feste Phase in eine andere feste Phase übergeht. Da dabei im allgemeinen jede Eigenschaft eine starke Änderung erfährt, so können alle meßbaren Eigenschaften, mechanische wie thermische, elektrische und optische, zur Auffindung einer Umwandlungstemperatur dienen.

Von den mechanischen eignen sich Dampfdruck und spezifisches Volum; die experimentellen Anordnungen kommen also im wesentlichen auf manometrische Einrichtungen und Dilatometer hinaus.

Thermische Messungen sind analog den Schmelzpunktsbestimmungen ausführbar. Mit Vorteil dient hierzu eine Anordnung, wie sie bei Gefrierdepressionsmessungen (Kap. 12) gebraucht wird, indem man zu dem zerteilten festen Stoff eine nicht lösende Flüssigkeit zugibt, um den Wärmeaustausch mit dem Thermometer zu befördern[3]).

Bei der Umwandlungstemperatur werden die Löslichkeiten identisch. Man kann also entweder die beiden Temperaturkurven der beiden Stoffe einzeln aufnehmen und ihren Schnittpunkt bestimmen oder die Temperatur ermitteln, bei der die beiden Phasen zugleich unter einer Lösung bestehen ohne daß die eine zu-, die andere abnimmt (vgl. Kap. „Löslichkeit").

Von elektrischen Eigenschaften kann man je nach Umständen elektromotorische Kraft (Kap. 15) oder Leitfähigkeit[4]) (Kap. 16) benutzen, optische lassen sich mit Mikroskop[5]), Refraktometer usw. messen[6]).

[1]) Vgl. DE VISSER l. c.

[2]) Verh. Dtsch. physikal. Ges. 7, 403. 1905.

[3]) Vgl. ROTHMUND, Z. physikal. Ch. 24, 705. 1897; BELLATI u. LUSSANA, ebenda 9, 378. 1892; RICHARDS u. WELLS, Z. physikal. Ch. 43, 465. 1903; 56, 348. 1906.

[4]) S. etwa W. W. LUCASSE u. J. Mc. A. HARRIS jr., J. physical Chem. 30, 930. 1926; MASON u. MATTHEWS, ebenda 29, 1507. 1925.

[5]) Ausführliches über Umwandlungstemperaturen bei VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896, S. 184. — VAN'T HOFF, Ozeanische Salzablagerungen. ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte 1, 112. 1901.

[6]) SIEDENTOPF, Z. Elektrochem. 12, 593. 1906. Andere optische Beobachtungen bei WAHL, Z. physikal. Ch. 84, 187. 1913.

Der Druckeinfluß läßt sich wie beim Schmelzpunkt messen (vgl. Cohen und Schut l. c.), nur pflegen die Vorgänge langsamer zu erfolgen.

Kritische Temperatur. Von den drei kritischen Größen läßt sich die kritische Temperatur vermöge der charakteristischen Erscheinungen leicht beobachten. Der genauen Messung steht die Schwierigkeit entgegen, die fragliche, meist ziemlich hoch liegende Temperatur hinreichend gleichförmig und dauernd herzustellen, daß man sicher sein kann, daß das Thermometer und die Flüssigkeit die gleiche Temperatur besitzen.

Fig. 210.
Röhrchen zur Bestimmung der kritischen Temperatur

Die Flüssigkeit wird in ein 2—3 mm weites, 3—4 cm langes Röhrchen eingeschlossen, das man zuerst in der Gestalt Fig. 210 auszieht, durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen luftfrei zu zwei Drittel mit der Flüssigkeit füllt und dann bei *a* abschmilzt. Zu diesem Zweck füllt man zunächst das Röhrchen fast vollständig mit Flüssigkeit, bringt diese durch eine untergestellte Flamme oder ein Bad zum Sieden und läßt die gewünschte eine Menge wegkochen, wobei man das Ende der Kapillare in einen Vorrat derselben Flüssigkeit oder unter Quecksilber tauchen läßt. Hierauf entfernt man die Heizung und wartet ab, bis sich im Röhrchen ein Unterdruck herstellt, was sich am Steigen der Flüssigkeit resp. des Quecksilbers in der Kapillare bemerkbar macht. In diesem Moment schmilzt man die Kapillare etwa bei *a* oder noch näher am Röhrchen mit Hilfe einer kleinen Flamme ab[1]). Ein geringer Luftrest hat keinen erheblichen Einfluß.

Hat man die Kapillare etwas dickwandig ausgezogen, so hält sie sehr hohe Drucke aus; auch die Röhre selbst braucht nicht sehr dickwandig zu sein, 0,7 mm sind völlig genügend. Man füllt mehrere Röhrchen, in denen man den von der Flüssigkeit erfüllten Bruchteil etwas verschieden, von einhalb bis drei Viertel, nimmt.

Die Erwärmung der Röhrchen erfolgt in einem Luftbade (Fig. 211), welches aus drei ineinandergesetzten Kästen aus Eisen oder Kupferblech besteht, die mit Fenstern aus Glimmer an gegenüberliegenden Seiten versehen sind, um die Beobachtung im Innern zu gestatten. Der mittlere Kasten ist länger als der innere und trägt unten einige Drahtnetze, welche eine bessere Verteilung der Heizgase und damit eine Gleichheit der Temperatur bewirken. Diese beiden sind von einem dritten Kasten umgeben, der außen

[1]) Über andere Füllverfahren vgl. Teichner, Drud. Ann. **13**, 595. 1904; Szwer, Z. physikal.Ch. **46**, 444. 1903; **54**, 689. 1906; Hein, Z. physikal. Ch. **86**, 400. 1914.

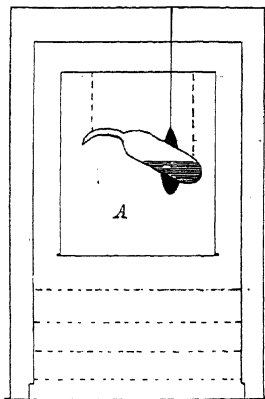
mit Asbestpappe bekleidet ist. Für den Luftwechsel sind auf dem oberen Boden einige mit Schiebern verschließbare Öffnungen vorgesehen, außerdem sind übereinanderliegende Dillen in den Kasten vorhanden, durch welche das Thermometer geht. Das Substanzröhrchen ist an zwei Glashaken[1]) im innersten Kasten befestigt. Geeignete Stopfen, die den höchsten Temperaturen widerstehen, lassen sich aus zusammengepreßtem Asbest herstellen, den man vorher recht vollkommen mit Wasser oder Wasserglaslösung durchgeknetet hatte.

Bei sehr genauen Messungen muß das Luftbad durch ein Flüssigkeitsbad ersetzt werden; das Röhrchen wird dann an einer horizontalen Achse befestigt und in langsame Rotation versetzt. Durch vorheriges Erhitzen des Röhrchens in einem Reagensglas bis über die kritische Temperatur überzeugt man sich, ob es den erforderlichen Druck aushält. Gegen die unangenehmen Folgen einer Explosion im Flüssigkeitsbade schützt man sich durch vorgestellte dicke Glasplatten.

Für Temperaturen bis 250° hat Centnerszwer (s. o.) fein einstellbare, elektrisch geheizte Thermostaten beschrieben. (Flüssigkeit für die höchsten Temperaturen Rizinusöl, Temperaturänderung etwa 0,1° pro Minute oder auch weniger.)

Fig. 211. Luftbad

Man wiederholt die Beobachtung in dem gleichen Röhrchen einigemal bei aufsteigender und absteigender Temperatur, wobei man das Verschwinden des Meniskus resp. das plötzliche Auftreten von Nebeln als Zeichen benutzt, und nimmt aus den Beobachtungen das Mittel; ebenso beobachtet man einige Röhrchen mit verschieden großer Füllung.

Theoretisch gesprochen sind diese Temperaturen nicht genau die kritische Temperatur, da die Flüssigkeit nur zufällig und ausnahmsweise in solcher Menge im Röhrchen vorhanden sein wird, daß der Inhalt dem kritischen Volum entspricht; meist wird das Volum etwas größer sein. Da aber bei der kritischen Temperatur die Isotherme in den Koordinaten von Druck p und Volum v die beistehende Gestalt, Fig. 212, hat, wo die Tangente im kritischen Punkt horizontal, d. h. parallel der Volumachse liegt, so sieht man, daß eine relativ bedeutende Änderung des Volums nur eine sehr geringe

[1]) Draht bewirkt Schlierenbildung durch Wärmeableitung (Teichner).

Änderung des Druckes bedingt, denn beim kritischen Punkt selbst ist $\frac{dp}{dv} = 0$, d. h. die Änderung des Volums hat dort keinen Einfluß auf den Druck. Es genügt also eine annähernde Herstellung des kritischen Volums, um den Fehler in der kritischen Temperatur auf einen sehr kleinen Betrag zu reduzieren. (Der Leser zeichne sich auf Grund der vorhandenen Angaben die kritische Isotherme, z. B. der Kohlensäure, und bestimme den Betrag des Fehlers.)

Bei der Untersuchung von Lösungen, die, wegen der großen Empfindlichkeit der kritischen Temperatur gegen Zusätze, sowohl als Mittel zur Reinheitsprüfung wie auch unter Umständen[1]) als Methode zur Molargewichtsbestimmung des gelösten Stoffes benutzt werden kann, genügt dieses Verfahren nicht, da in diesen Fällen der Füllungsgrad sehr großen Einfluß auf das Resultat ausübt. Man muß dann entweder den Einfluß systematisch untersuchen, oder durch Probieren ermitteln, bei welcher Füllung der Meniskus in der Mitte des Röhrchens erscheint.

Fig. 212.
Kritische Temperatur und Füllungsgrad

Ferner muß für Rührung im Versuchsröhrchen gesorgt werden. Dies geschieht entweder so, daß man das Röhrchen im Bade an einem beweglichen Halter befestigt und um eine horizontale Achse drehbar macht (Centnerszwer), oder durch Benützung eines elektromagnetischen oder magnetischen Rührers (Kuenen), der einfach aus einem in ein enges Glasröhrchen eingeschlossenen Eisenstäbchen besteht[2]).

Bei der Ablesung des Thermometers sind die S. 105 bis 107 gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen. Am besten dienen abgekürzte Thermometer von je 50° Umfang, die zum größten Teil in dem Bade untergebracht sind.

Kritischer Druck. Die Bestimmung dieser Größe ist früher als sehr schwierig angesehen worden; das nachstehende Verfahren, welches von Altschul

[1]) van't Hoff, Chem. Weekbl. 1, 93. 1903; Centnerszwer, Z. physikal. Ch. 46, 500. 1904; 55, 303. 1906; 60, 441. 1907; 61, 356. 1907.

[2]) Centnerszwer u. Pakalneet, Z. physikal. Ch. 55, 303. 1905; Teichner, Drud. Ann. 13, 595. 1904.

im Leipziger Laboratorium ausgearbeitet worden ist[1]), macht die Messung bequemer als die der kritischen Temperatur.

Von der mit Paraffinöl vollständig gefüllten kleinen Schraubenpumpe *P*, die aus einem eisernen Hohlkörper und einer durch eine Stopfbüchse gedichteten Schraube von gleichem Metall besteht, gehen zwei kupferne Kapillaren[2]) aus, von denen eine zu dem mit Öl gefüllten Federmanometer *M* führt, die andere mit einer etwa 30 cm langen, starkwandigen Glasröhre, am besten Jenaer Glas 59''' von 4 mm äußeren, 0,5—1 mm inneren Durchmesser, verbunden ist. Die Glasröhre ist zur Hälfte luftfrei mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; darauf kommt ein 10 cm langer Quecksilberfaden. Sie wird in ein mit der Kupferkapillaren verlötetes Mundstück eingekittet, mit einer dünnwandigen Röhre von 1,5—2 cm Weite umgeben und in schräger Stellung befestigt.

M

Fig. 213.
Kritischer Druck

Nun gibt man durch Zuschrauben der Pumpe einen Druck, welcher etwas unter dem mutmaßlichen kritischen Werte liegt, und erhitzt die oberen 5—7 cm der Röhre durch einen untergestellten Brenner. Nach einiger Zeit tritt Dampf auf. Man erhitzt noch etwas weiter und erhöht langsam den Druck, indem man den Meniskus beobachtet. In dem Augenblicke, wo der kritische Druck erreicht ist, verschwindet der Meniskus, und vermindert man den Druck, so erscheint er beim kritischen Wert von neuem. Man kann den Versuch in kürzester Zeit viele Male wiederholen und aus den Ablesungen das Mittel nehmen. Auf die Regelung der Temperatur braucht man keine Sorgfalt zu verwenden; ist die Spitze der Röhre nur oberhalb der kritischen Temperatur, so gibt es, da der untere Teil der Röhre kalt ist, notwendig an irgendeiner Stelle genau die kritische Temperatur, und an dieser Stelle treten die fraglichen Erscheinungen auf. Ändert

[1]) Z. physikal. Ch. 11, 577. 1893.

[2]) Betr. Festigkeit vgl. S. 275.

sich die Temperatur, so wandert diese Stelle in der Röhre an einen anderen Punkt, im übrigen bleiben alle Erscheinungen ungeändert.

Bei Lösungen ist das Volum von Einfluß, wie bei der Temperaturbestimmung (vgl. CENTNERSZWER und PAKALNEET, l. c.).

Das Füllen und Einkitten der Röhre geschieht am bequemsten auf folgende Weise. Die Röhre wird an dem einen Ende zu einer etwa 10 cm langen, dünnen Kapillare ausgezogen, die über einer kleinen Flamme umgebogen wird; der Schnittrand des anderen Endes wird rund geschmolzen. Hierauf versieht man dieses Ende mit einem Mantel von Kitt (Siegellack, Compoundmasse, Schellack-Kassiaöl), so daß das Rohr noch eben in das Mundstück paßt. An der Mündung des Rohres bleibt hierbei ein etwa $^1/_2$ cm breiter Ring frei von Kitt. Hierauf füllt man das Rohr

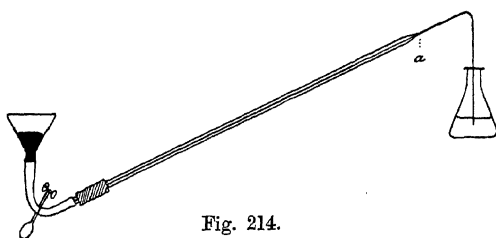



Fig. 214.
Füllung des Druckrohrs

in der in Fig. 214 angedeuteten Vorrichtung zunächst vollständig mit Quecksilber und saugt dann durch Senken des Quecksilbertrichters die zu untersuchende (frisch destillierte) Flüssigkeit langsam ins Rohr. Sobald die gewünschte Menge aufgesaugt ist, schmilzt man die Röhre bei *a* ab, was leicht gelingt, da im Rohr Unterdruck herrscht. Wenn der Dampf sich vollständig kondensiert hat, löst man die Verbindung mit dem Gummischlauch und entfernt mittels eines Platindrahtes oder eines Glasfadens etwa 1 cm der Quecksilbersäule. (Durch diese Luftsäule wird die Zerstörung des Lots zwischen Kupferkapillare und Mundstück durch austretendes Quecksilber vermieden.) Man schiebt das so vorbereitete Rohr in das Mundstück und bringt den Kitt durch vorsichtiges Erhitzen des Mundstücks (von *a* anfangend, Fig. 215) zum Schmelzen. Das Innere des Mundstücks muß vorher durch Auswischen mit Fließpapier vollständig von Paraffinöl befreit werden.

Noch mehr Sicherheit gegen Hinausdrücken und Springen des Versuchsrohres aus der Hülse gewährt das von HULETT[1]) benutzte Verfahren, welches durch Fig. 216 angedeutet ist. Der Kitt sitzt nur an einem kapillaren Endstück, zu welchem das Rohr vorher ausgezogen worden ist; weiterhin ist das Rohr nur mit einem Faden so weit umwickelt, daß es knapp in die Hülse hineinpaßt, welche nur um 1 mm weiter ist als das Rohr. So be-

HULETT, Z. physikal. Ch. 28, 629. 1899.

handelte Röhren der S. 303 genannten Art vertragen 500 Atmosphären inneren Druck[1]).

Das Heizrohr (Fig. 217) ist oben geschlossen; das Kapillarrohr wird oben und unten durch Asbest vor direkter Berührung mit dem Heizrohr geschützt Will man gegen Eintritt von Öl in das Versuchsrohr ganz gesichert sein, so gibt man diesem eine doppelte Biegung[2]) (Fig. 218).

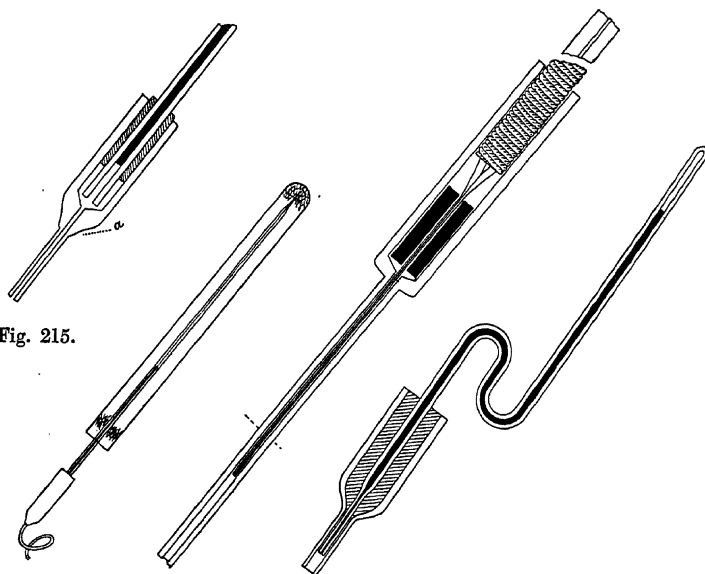



Fig. 215.

Fig. 217. Fig. 216. Fig. 218.

Fig. 215 u. 216: Einsetzen des Druckrohrs. Fig. 217: Rohr mit Luftmantel. Fig. 218: Gebogenes Druckrohr.

Kritisches Volum. Man kann ein einfaches direktes Verfahren von Centnerszwer benutzen[3]), das die gleiche Grundlage hat wie die Bestimmung der orthobaren Dichten nach Young (vgl. S. 271), und für einige Temperaturen in der Nähe der kritischen die Dichten beider Phasen bestimmen. Geradlinige Extrapolation der Mittellinie bis zum Schnittpunkt mit den Ordinaten der kritischen Temperatur liefert dann den gesuchten

[1]) Bezüglich der Festigkeit von Röhren gegen inneren Überdruck vgl. S. 275.

[2]) Centnerszwer u. Pakalneet l. c.

[3]) Z. physikal. Ch. 49, 199. 1904.

Wert, da erfahrungsgemäß[1]) die Mittel der korrespondierenden Dichten auf einer Geraden liegen.

Eine sehr einfache, ohne Druckpumpe arbeitende Anordnung für ganz kleine Mengen hat Benedicks[2]) beschrieben. Sie beruht auf der Anwendung eines sehr engen Kapillarrohres, so daß für den nötigen Druck die Kraft der Hand genügt.

Zehntes Kapitel

Innere Reibung, Wärmeleitung, Oberflächenspannung und Diffusion.

Innere Reibung. Das aus einer langen Kapillarröhre ausfließende Flüssigkeitsvolum v ist gegeben durch

$$v = \frac{\ }{8 \eta l}$$

wo $\pi = 3{,}1416$, p der treibende Druck, r den Radius und l die Länge der Röhre, t die Zeit bedeuten; η ist ein von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängiger Faktor, welcher der Koeffizient der inneren Reibung (Zähigkeit, Viskosität) heißt. Dieser bestimmt sich demnach aus der Gleichung

und ergibt sich in absolutem Maße, wenn man den Druck in Erg $\times$ cm^{-3}, den Radius und die Länge in Zentimetern, das Volum in Kubikzentimetern und die Zeit in Sekunden ausdrückt. Seine Dimension ist die eines Druckes, multipliziert mit einer Zeit, oder $(e l^{-3} t)$. Gesetz von Hagen-Poiseuille.

Strömt die Flüssigkeit unter dem Einfluß ihres eigenen Gewichts, so ist p durch gdh zu ersetzen; in diesem Ausdruck bedeutet g die Schwerebeschleunigung = 981; d die Dichte und h die mittlere Niveaudifferenz.

Da die Flüssigkeit streng genommen nicht mit der Geschwindigkeit Null das Rohr verläßt (wie es bei der Ableitung der obigen Formel angenommen wurde), so muß für die kinetische Energie ein Korrektionsglied angefügt werden. Die vollständige Formel lautet[3])

$$- \eta \quad 1{,}10\, vd$$

Bei der praktischen Bestimmung hat man sich zu bemühen, das Korrektionsglied möglichst klein zu machen. Man wählt also kleine Drucke, lange

[1]) E. Mathias, C. r. 115, 35. 1892. [2]) Physikal. Z. 11, 547. 1910.

[3]) Wilberforce, Phil. Mag. (5) 31, 407. 1891; vgl. dazu Bingham, Z. physikal. Ch. 80, 670. 1912.

und enge Kapillaren. Allzu enge Kapillaren darf man andererseits nicht nehmen, weil sonst suspendierte feste Partikelchen stören. Aus dem gleichen Grunde sind gerade, vertikale Kapillaren allen anderen Formen vorzuziehen.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung des Korrektionsgliedes zu geben, sei erwähnt, daß die Korrektur bei Wasser, das bei einer Niveaudifferenz von 10 cm durch eine 10 cm lange Kapillare von 0,5 mm Durchmesser strömt, etwa 0,6%, bei Äther dagegen 7% beträgt[1]). Über die Zeitmessung sowie die Bestimmung der Röhrenweite siehe weiter unten.

Fig. 219
OSTWALDsches Reibungsrohr

Relative Reibung Weit häufiger wird die „relative Reibung" gemessen, indem man die Reibung des Wassers bei 0° (oder bei der Versuchstemperatur) als Einheit setzt.

Ein geeigneter Apparat[2]) findet sich in Fig. 219 abgebildet. Die Kapillare ist bd, und die Flüssigkeit fließt unter ihrem eigenen Druck aus. Man füllt bei f eine genau gemessene Menge ein, saugt bei a, bis die Flüssigkeit bis über die Marke c gestiegen ist, und läßt ausfließen, bis die Flüssigkeit durch die Marke d tritt. Ist t_0 die Ausflußzeit von c bis d der Normalflüssigkeit, deren spezifisches Gewicht s_0 und deren Reibungskoeffizient η_0 ist, so verhalten sich die entsprechenden Werte t, s und η für irgendeine andere Flüssigkeit wie $\eta : \eta_0 = \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}$, oder es ist

[1]) Soll sie bei Wasser unterhalb 0,1% bleiben, so darf der Durchmesser unter sonst gleichen Verhältnissen 0,2 mm nicht überschreiten. Dann muß aber sehr auf Staubfreiheit geachtet werden. Bei sehr weiten Röhren, also großer Strömungsgeschwindigkeit, kann Turbulenz (Wirbelströmung) auftreten, was die Formeln ungültig macht. Jedoch kommt dies für die üblichen Größen der im Handel befindlichen Viskosimeter niemals in Betracht. Turbulenz tritt ein, wenn die Strömungsgeschwindigkeit den Wert $G = R \cdot \frac{\eta}{2\,r\,d}\,\frac{cm}{sec}$ erreicht oder überschreitet, wo η, r und d die frühere Bedeutung haben und R, eine universelle Konstante, etwa zwischen 1400 und 2000 liegt (REYNOLDS). Die Größe $\frac{\eta}{d}$ heißt „Kinematische Zähigkeit". (Näheres bei L. SCHILLER, Physikal. Z. 22, 523. 1921; 23, 14. 1922; Forsch.-Arb. a. d. Geb. d. Ing.-Wesens, H. 248, 1922; S. ERK, ebenda H. 288, 1927; W. RIEMAN, J. Am. chem. Soc. 50, 46. 1928.)

[2]) Die von der Phys. Techn. Reichsanstalt (GRÜNEISEN) eingeführte Form unterscheidet sich von Fig. 219 dadurch, daß durch Schrägstellung der Röhren die eine Kugel senkrecht unter der anderen liegt. Abb. bei ERK, l. c.

wo man für η_0 entweder den anderweit bekannten absoluten Wert oder, falls relative Bestimmungen beabsichtigt sind, die Einheit setzt.

Die oben erwähnte Korrektur für kinetische Energie kommt bei diesem Eichverfahren nur als Differenz für beide Flüssigkeiten zur Geltung. Die Eichflüssigkeit wählt man so, daß $\eta:\eta_0$ etwa zwischen 0,5 und 2, allenfalls auch 0,3 und 3 liegt.

Für die Zeitbestimmung dienen sehr bequem „Stoppuhren", d. h. Chronometer mit langem Sekundenzeiger in Taschenuhrform, wie sie für Zeitbestimmungen bei Wettrennen in den Handel kommen. Siehe darüber Kap. 14, S. 533ff.

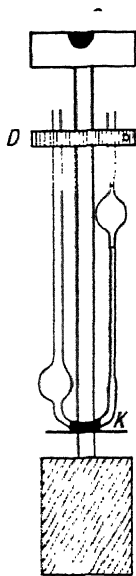
Fig. 220. Hängerahmen

Die Kapillare ist etwa 10—12 cm lang zu nehmen, und die Kugel so groß, daß die Ausflußzeit nicht unter 100 Sekunden beträgt. 2 bis 3 cm³ werden meist passend sein, wenn die Zähigkeit nicht zu klein ist. Für das oben (S. 307) gegebene Beispiel des Wassers ergibt dies einen Rohrdurchmesser von 0,5 mm.

Die Verbindungsstelle *d* darf keine Einschnürung haben; oben bei *c* darf kein Flüssigkeitströpfchen zurückbleiben. Der Apparat wird durch Parallelstellen zu einem Lot in zwei Sehrichtungen vertikal gestellt. In den meisten Fällen genügt diese grobe Justierung vollkommen. Eine kleine Neigung schadet nicht, wenn sie für alle Versuche konstant ist.

Größere Sicherheit in der Vertikalstellung gewährt ein Hängerahmen nach Fig. 220, in den das Rohr mittels Fußklemme *K* und Drehklappe *D* fest eingesetzt wird, und der mit einer Spitze *S* auf der Pfanne eines horizontal eingespannten Tragarmes ruht. Das unten angebrachte Gewicht sei nicht unter $^1/_2$ kg schwer[1]).

Staub und suspendierte Teilchen, welche den älteren Forschern auf diesem Gebiete bei den von ihnen angewendeten engen, horizontalen Röhren und hohen Drucken viel zu schaffen machten, üben bei dem angegebenen Apparate nur in groben Fällen einen Einfluß aus.

In manchen Fällen muß man auf direkte Beobachtung verzichten, z. B. wenn die Reibung einer komprimierten Flüssigkeit untersucht werden soll

[1]) Eine andere Anordnung bei de Jong, Rec. Trav. chim. 42, 1. 1923. Daselbst auch Diskussion der erreichbaren Genauigkeit. Über diese sowie über Präzisionsmessungen vgl. ferner Grüneisen, Abh. Physik.-Techn. Reichsanst. 4, 151. 1905; Bingham, Z. physikal. Ch. 80, 570. 1912; Washburn u. Williams, J. Am. chem. Soc. 35, 739. 1913; S. Erk, vgl. Anm. 1, S. 307.

(s. u.). Man kann dann häufig die Zeit automatisch registrieren, indem man als treibende Kraft Quecksilber anwendet, das im Fließen elektrische Kontakte betätigt. Diese schalten dann eine Zeitmeßvorrichtung, z. B. die Luxsche automatische Stoppuhr, ein und aus[1]). Quecksilber als Treibmittel ist bei der Bestimmung der Gasreibung in Kapillarröhren vielfach benutzt worden[2]).

In der Technik, wo sehr häufig hochviskose Stoffe zu untersuchen sind (Kunstseide, Schmieröle) benutzt man andere Methoden. Meist beruhen auch diese auf dem Ausfluß aus Röhren. In Deutschland wird der Apparat nach Engler benutzt, bei dem die Substanz aus dem Boden eines Kessels von bekannter einstellbarer Temperatur durch ein kurzes Rohr von genau vorgeschriebenen Abmessungen ausläuft. Man mißt die für bei bestimmten Volumen nötige Zeit[3]). Die Genauigkeit des Apparates steht hinter der des Kapillarviskometers zurück, seine Handhabung dagegen ist einfach und bequem. Viel gebraucht wird für besonders zähe Stoffe die Methode der fallenden Kugel[4]) und ihre Umkehrung, die der aufsteigenden Gasblasen[5]). Man benutzt beide meist auch nur zu relativen Bestimmungen; unter sonst gleichen Umständen ist die Bewegungsgeschwindigkeit der inneren Reibung proportional.

Eine für viele Zwecke besonders bei zähen Stoffen recht brauchbare einfache Abänderung dieses Verfahrens hat C. Stich[6]) angegeben. Man hängt an den einen Schenkel einer kleinen (Hand)waage einen hinreichend schweren Körper, der in die Flüssigkeit eintaucht, äquilibriert und beobachtet nun nach Herstellung einer bekannten Über- oder Unterbelastung die Zeit der Bewegung des Körpers zwischen zwei Marken.

Sehr zähe Stoffe, wie Pech und manche Quellungskolloide, zeigen die Erscheinung der Relaxation, welche sich als Abhängigkeit der inneren

[1]) Lux, Mech. Ztg. 1911, 57: Über andere Anordnungen vgl. Beck, Z. physikal. Ch. 58, 421. 1907; Faust, ebenda 86, 479. 1914.

[2]) Näheres über diese z. B. bei Verschaffelt, Versl. Ak. Wet. Amsterdam 24, 770 ff., 1916.

[3]) Näheres über den Englerapparat und andere Formen z. B. bei S. Erk, l. c. und in der dort angegebenen Literatur.

[4]) Vgl. R. Ladenburg, Ann. Physik (4), 22, 287, 23, 447, 27, 157; Gibson u. Jacobs, ref. Physikal. Ber. 1, 1468. 1920; H. E. Phipps, Abr. Scient. Publ. Kodak Research Lab. 11, 216. 1927; J. K. Speicher u. G. H. Pfeiffer, Chem. Ztrblt. 1928, II, 272; O. Krumpel, Chem. Ztrblt. 1928, I, 549; Erk, l. c.

[5]) Vgl. Ladenburg, l. c. F. M. Exner, Physikal. Z. 28, 825. 1925; G. Barr, Phil. Mag. (7) 1, 395. 1926.

[6]) Pharm. Zentralh. 66, Nr. 48, 1924.

Reibung von Zeit und Größe der Beanspruchung äußert und beachtet werden muß[1]).

Ob eine solche Komplikation besteht, zeigt die Prüfung der Abhängigkeit des Koeffizienten η vom treibenden Drucke[2]).

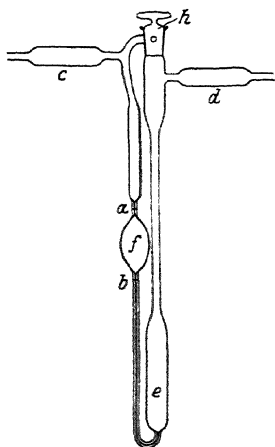



Fig. 221. Verschlossenes Reibungsrohr

Besteht die Gefahr der Verdampfung z. B. bei Lösungen, so leistet der Apparat Fig. 221 gute Dienste[3]).

Man preßt von d her nach Schließung des Hahnes h die Flüssigkeit in die Kugel, stellt um und läßt den Auslauf beginnen, indem nun der Hahn h auf Kommunikation steht. Der obere Teil des Apparates Fig. 221 kann, in kleiner Form (Fig. 222) für sich angefertigt, direkt als Aufsatz für gewöhnliche Reibungsröhren verwendet werden. Man schiebt dann kurze Schlauchenden über die Rohrteile. Dreiwegbohrung des mittleren Hahns macht den linken entbehrlich.

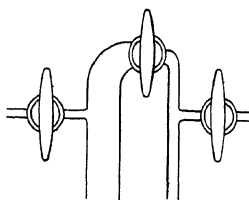



Fig. 222. Verschlußaufsatz für Reibungsröhren

Einen Apparat für gleiche Zwecke mit auswechselbaren Kapillarröhren, bei dem aber die genaue Vertikaljustierung Schwierigkeiten macht, hat Kurzmann[4]) beschrieben.

Hat man nur kleine Substanzmengen zur Verfügung — z. B. bei biolo-

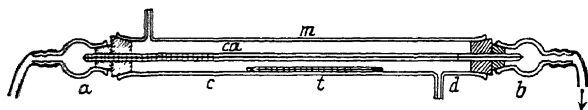



Fig. 223. Mikroviskosimeter

Fällen — so kann man recht brauchbare Messungen in einem Mikroviskosimeter vornehmen, in dem sich ein Flüssigkeitsfaden unter definiertem

[1]) Vgl. etwa Reiger, Physikal. Z. 2, 213. 1901; Ann. Physik (4), 19, 985. 1906.

[2]) Vgl. Freundlich u. Schalek, Z. physikal. Ch. 108, 153. 1924; Wo. Ostwald, ebenda 111, 62. 1924; Wo. Ostwald u. R. Auerbach, Koll. Z. 41, 56. 1926.

[3]) Vgl. McIntosh, Steele u. Archibald, Z. physikal. Ch. 55, 129. 1907; Drucker u. Kassel, ebenda 76, 367. 1911; ferner Faust, Z. Elektrochem. 21, 324. 1915.

[4]) Ch. Ztg. 1913, Nr. 23; vgl. ferner J. Friedlaender, Z. physikal. Ch. 38, 399. 1901; Heydweiller, Ann. Physik (3) 55, 561. 1895.

Überdruck um eine meßbare Strecke verschiebt. Der Apparat[1]) (vgl. Fig. 223) besteht aus einem mit Skala versehenen Kapillarrohr von möglichst konstantem Querschnitt, welches mit Stopfen in einen ein Thermometer einschließenden Temperaturmantel eingesetzt ist. An den Enden sitzen zwei kleine Gefäße, von denen das eine (a) einen Vorrat der Flüssigkeit enthält und mit einem hinreichend großen Druckreservoir (Wassermanometer) in Verbindung gebracht werden kann. Man bringt von da aus einen Flüssigkeitsfaden von bekannter Länge in das Rohr, fixiert dieses in bestimmter Lage, liest die Stellung des Fadens ab und läßt dann den kleinen Überdruck wirken, indem man die Stoppuhr auslöst. Sobald eine bestimmte Marke d erreicht wird, markiert man die Zeit.

Die innere Reibung ändert sich sehr stark mit der Temperatur, durchschnittlich um 1—2% für jeden Grad. Es ist dies beiläufig derselbe Wert, welchen der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit hat. Man hat daher für sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur Sorge zu tragen[2]). Über Zähigkeitsmessung von komprimierten Flüssigkeiten vgl. Warburg und Sachs[3]).

Apparaturen für hochschmelzende Stoffe, z. B. Salze, bei R. Lorenz und Höchberg[4]).

Die Reibung von Gasen und Dämpfen kann prinzipiell in derselben Weise gemessen werden wie die flüssiger Stoffe. Nur muß hier bei der Transpiration durch Kapillarröhren statt mit dem Eigengewichte mit einem Gasüberdrucke gearbeitet werden. Man erzeugt diesen bei nicht zu hohen Temperaturen meist durch Quecksilber und mißt auch das durchgetriebene Volumen an dem des verschobenen Quecksilbers. Die Kapillarröhren wählt man viel enger und länger als bei Flüssigkeiten; meist werden sie mehrfach gebogen. Außer dem — mittleren — Überdrucke muß auch der Gesamtdruck gemessen werden. Die Gefahr des Auftretens von Wirbeln an den Enden des Kapillarrohres ist hier größer als bei flüssigen Stoffen, demzufolge darf der Überdruck nicht sehr groß sein und man muß den

[1]) W. Dieter, Arch. Augenheilkunde, **96**, 1. 1925.

[2]) Die Konstante des Reibungsrohres hängt von der Temperatur nicht ab, weil r^4 von gleicher Dimension ist wie $v \cdot l$.

[3]) Wied. Ann. **22**, 518. 1884; Faust, Z. physikal. Ch. **86**, 479. 1914; Hauser, Ann. Physik (4) **5**, 597. 1901; P. W. Bridgman, Pr. Am. Acad. **62**, 187. 1927.

[4]) Z. anorg. Ch. **99**, 314. 1916; ferner Fawsitt, Pr. Roy. Soc. (A) **80**, 290 und J. chem. Soc. London, **93**, 1299. 1908; Goodwin u. Mailey, Physic. Rev. **25**, 469. 1907; **26**, 28. 1908; L. Rotinjanz, Z. physikal. Ch. **62**, 609. 1908; Doelter, Wien. Ak. Ber. **114**, 529. 1905; Über Ausflußgeschwindigkeit fester Stoffe vgl. Tammann, Ann. Physik (4) **7**, 198. 1902 sowie Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, J. A. Barth. Über Messungen an geschmolzenen Metallen vgl. Sauerwald, Metallkunde Berlin 1929, J.

Übergang aus dem engen Rohr in die weiten Ansätze nicht zu schroff erfolgen lassen. Auch deshalb wählt man die Länge möglichst groß im Verhältnis zum Durchmesser. In der besonders von DORN und seinen Mitarbeitern[1]) ausgearbeiteten Form entspricht der Apparat schematisch der Fig. 224.

Das kapillare Reibungsrohr K von sehr geringer Weite — unter 0,1 mm — ist, um genügend lang zu sein, ein oder mehrere Male gebogen, und zwar ohne merkliche Kaliberänderung, um Wirbel zu vermeiden. Es steht beiderseits mit weiteren Röhren in Verbindung, die zu den Meßröhren V_1 und V_2 führen und seitliche Abzweigungen haben, an die der Gaseinlaß und die zwei Manometer angeschlossen sind, an welchen die Drucke P_1 und P_2 abgelesen werden. V_1 und V_2 sind mit den Quecksilberbirnen R_1 und R_2 durch Druckschlauch verbunden[2]) und enthalten eingeschmolzene Platinspitzen, die mittels elektrischer Hilfseinrichtungen — Klingelsignal oder automatische Registrierung — die Zeit festzustellen erlauben, welche ein bestimmtes Gasvolum braucht, um unter der mittleren Druckdifferenz $P_1 - P_2$ die Kapillare zu passieren. Das Volumen von M bis M' ist bekannt, die absolute Menge des Gases ergibt sich aus diesem, der Temperatur und dem Drucke. Man kann so arbeiten, daß P_1 und P_2 sich während des Versuches nur wenig ändern, bleiben sie nicht konstant, so ist ein mittlerer Wert zu nehmen.

Fig. 224. Gasviskosimeter

Das Rohr K muß von einem Thermostaten umgeben sein. Kann man die übrigen Apparatteile nicht auch darin unterbringen, so muß das Gas zwischen V_1, V_2 und K durch Vorwärmer geleitet werden. Temperaturfehler machen sich stark bemerkbar[3]).

[1]) BREITENBACH, H. SCHULTZE, Ann. Physik (4) 5, 140. u. 166. 1901. Über Reibungen bei tiefen Temperaturen vgl. KAMERLINGH ONNES u. S. WEBER, Comm. Leiden 134. 1913. Vgl. auch M. TRAUTZ u. WEIZEL, Ann. Physik (4) 78, 305. 1925; TRAUTZ u. NARATH, ebenda (4) 79, 637. 1926.

[2]) Diese Verbindung und das Heben und Senken von R_1 und R_2 können vermieden werden, wenn man das Quecksilber unter Gasüber- resp. -unterdruck setzt, wie auf S. 215 (Mc LEOD-Manometer) angedeutet ist.

[3]) Vgl. BESTELMEYER, Ann. Physik (4) 13, 944. 1904.

Die Dimensionen von K sind so zu wählen, daß seine Länge wenigstens 3000 mal so groß ist wie sein Durchmesser. Dieser ist durch Längenbestimmung eines Flüssigkeitsfadens genau auszumessen.

Bei der Berechnung ist für die kinetische Energie nach HAGENBACH (vgl. oben S. 306) und für die Gleitung zu korrigieren, d. h. für das nicht vollkommene Haften der adsorbierten Gasschicht. Der hierfür geltende Koeffizient ζ ist definiert als der Quotient der inneren Reibung η des Gases und dessen „äußerer" Reibung ε an der Wand[1]). Man berücksichtigt ihn durch die Formel

$$\overline{R}$$

wo η' der unkorrigierte Wert und R der Rohrradius ist; ζ hängt vom Gesamt-Drucke p und der Temperatur ab. Es beträgt für Luft bei 18° unter 760 mm Hg 0,00001 cm, bei p dagegen 0,0001 $760/p$. Für einen Radius von 0,01 cm bleibt also bei Atmosphärendruck diese Korrektur unterhalb 1%.

Fig. 225. RANKINEsches Gasreibungsrohr

RANKINE[2]) hat eine sehr einfache und recht genaue Anordnung benutzt, welche in Fig. 225 dargestellt ist. Das Kapillarrohr K ist mit einem weiteren Rohre V zu einem geschlossenen Ringe vereinigt, der in den Biegungen Hahnrohransätze trägt. Durch diese wird er gefüllt und dort wird vor dem Versuche auch das Manometer angeschlossen. Den treibenden Druck bewirkt ein einige Zentimeter langer Quecksilbertropfen Q von bekanntem Gewichte, dessen Fallzeit zwischen zwei Marken o und u beobachtet wird. Das Rohr muß beim Versuche genau vertikal justiert sein. Man beobachtet mit Kommutierung und nimmt das Mittel aus beiden Werten. Zweckmäßig eicht man mit einem genau untersuchten Stoffe (Luft). Bis 100° darf der Dampfdruck des Quecksilbers vernachlässigt werden.

Statt der bisher beschriebenen Transpirationsmethode kann auch hier das Schwingungsverfahren benutzt werden, bei hohen Temperaturen ist es sogar vorzuziehen, weil die Apparate nicht aus Glas zu bestehen brauchen. Man beobachtet die Dämpfung einer im geschlossenen Raume um eine vertikale Achse schwingen-

1) ε hat die Dimension Druck × Geschwindigkeit, also ist $\eta : \varepsilon$ eine Länge.

2) Physikal. Z. 11, 497, 745. 1910; Proc. Roy. Soc. 83, 265, 516. 1910 Phil. Mag. (6) 21, 45. 1911. — Siehe auch KLEMENC u. REMI, Monatsh. Ch. 44, 307. 1924 und später.

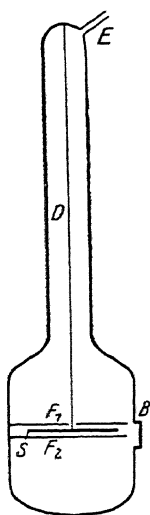
den Kreisscheibe, die mit geringem Abstande zwischen zwei festen Scheiben hängt (Fig. 226). Diese Dämpfung ist dem Reibungskoeffizienten proportional. Der Proportionalitätsfaktor hängt von den Dimensionen des Apparates ab. Da dessen Ausmessung meist mit recht merklichen Fehlern behaftet sein wird, so arbeitet man auch in diesem Falle am besten mit empirischer Eichung durch ein bereits gemessenes Gas. Man beobachtet die Dämpfung, d.h. das logarithmische Dekrement λ der Schwingung, in bekannter Zeit. Schlägt die Scheibe um r Teilstriche nach rechts gegen die Ruhelage aus, darauf um l Teilstriche nach links, so ist $\lambda = \log \frac{r}{l}$. Man beobachtet eine Reihe solcher Verhältnisse in unmittelbarer Folge und erhält dann einen genaueren Wert. Die Zeiten bleiben immer gleich, weil die Schwingungsdauer nicht von der Größe des Ausschlages abhängt. Man braucht also nur die Gesamtzeit für alle Schwingungen festzustellen[1]).

Die Beobachtung der Ruhelage ist nicht nötig; man kann auch die Summe $r+l$ durch die ihr folgende $r'+l'$ dividieren. Dies ergibt den Wert $\lambda = 2\,ln\,\frac{}{r'+l'}$. Die Formel für den Reibungskoeffizienten lautet dann

Fig. 226.

mit schwingender Scheibe

$$= \frac{\lambda - \varkappa}{Z \cdot C(1+x)}$$

Hierin ist z die Zeitdauer einer Schwingung, x eine kleine, meist unwesentliche Korrektur, C die Apparatkonstante und $\varkappa$ die Eigendämpfung des schwingenden Systems.

Diese bestimmt man meistens durch Beobachtung im vollkommenen Vakuum, sie ist bei passend gewählten Materialien und Dimensionen für Zimmertemperatur sehr klein, wächst aber merklich mit der Temperatur.

Am Rande der Scheibe gilt diese Beziehung nicht mehr. Da man diesen Einfluß kaum genau bestimmen kann, macht man ihn sehr klein, indem man die Scheibe dünn und breit wählt.

Der Apparat nimmt hiernach die Gestalt der schematischen Fig. 226

[1]) Zur Messung der Gesamtzeit und der Einzelwerte eignet sich eine Stoppuhr mit Doppelzeiger (vgl. Kap. 14, S. 534).

an[1]). Die beiden Scheiben F_1 und F_2 sind fest in dem unteren Teile montiert, die etwas kleinere schwingende Scheibe S hängt zentrisch an einem langen dünnen Faden D mitten zwischen beiden. Sie trägt einen leichten Zeiger, der durch das Fenster B beobachtet wird. Durch E wird evakuiert und gefüllt. Die Schwingung wird durch kurzes axiales Drehen des Apparates oder besser durch magnetische Wirkung auf passend angebrachte Eisendrähtchen[2]) erzeugt.

Für hohe Temperatur kann der ganze Apparat aus Quarz gebaut werden[3]).

Den Faden D befestigt man zweckmäßig am oberen Ende verstellbar.

Wärmeleitfähigkeit In einem (isotropen) Kreiszylinder (Fig. 227) herrscht längs der Achse von A nach X ein Temperaturunterschied $t - t_x$, längs des Radius $t - t_y$ von A nach y. Von A aus fließt dann Wärme in beiden Richtungen. Im stationären Zustande, wenn t, t_x, t_y konstant sind, besteht dann eine ganz bestimmte Temperaturverteilung, und es muß an der einen Stirnfläche soviel Wärme zugeführt werden, wie aus der anderen und der Mantelfläche zusammen austritt. Verhindert man den Austritt durch den Mantel und erwärmt die Stirnfläche gleichmäßig $\left(\frac{dt}{dy} = 0\right)$, so wird das Temperaturgefälle von A bis X linear und die Temperatur ist in jedem Querschnitte konstant. Tritt dann in $z = 1$ sec durch den Querschnitt von der Größe $q = 1$ cm² unter dem Temperaturgefälle $t - t_x = 1°$ über die Entfernung $d = 1$ cm die Wärmemenge Q, so heißt

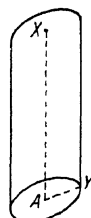



Fig. 227. Axiales und radiales Gefälle

$$L_i = \frac{Q \cdot d}{z \cdot q\,(t - t_x)} \; \frac{\text{cal}}{\text{cm sec Grad}}$$

die „innere" Wärmeleitfähigkeit[4])

[1]) Vgl. H. Vogel, Ann. Physik (4) **43**, 1235. 1914 und Diss. Berlin 1914 (dort auch ältere Literatur); P. Günther, Z. physikal. Ch. **110**, 626. 1924; H. Braune, R. Basch und W. Wentzel, ebenda **137**, 176. 1928.

[2]) Vgl Günther, l. c. Dort ist auch das Fenster B oben am engeren Rohr angebracht; der Draht trägt einen leichten Spiegel.

[3]) Braune, Basch und Wentzel l. c.

[4]) „Äußere" Wärmeleitfähigkeit heißt die pro Zeit- und Querschnitteinheit unter der Einheit des Temperaturgefälles vom Körper nach außen abgegebene Wärmemenge. Dividiert man L_i durch Dichte s und spezif. Wärme c_v, so heißt $\frac{L_i}{s \cdot c_v}$ = die Temperaturleitfähigkeit. Sie hat die Dimension

Läßt man dagegen die Wärme durch den Mantel, aber nicht durch die Endfläche austreten, hält also beide Stirnflächen auf der gleichen Temperatur, so bildet sich ein rein radiales Temperaturgefälle aus, indem alle Punkte der Achse die Temperatur t haben.

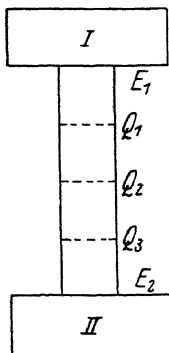



Fig. 228. Axiale Wärmeleitung

Nach beiden Anordnungen kann man L_i messen. Im ersten Falle entspricht die Meßanordnung der Fig. 228, man isoliert die Mantelfläche und mißt die Temperatur an den Endflächen E_1 und E_2 und bestimmten Querschnitten Q_1, Q_2 usw. Dies geschieht bei festen Körpern am besten durch sehr dünne Thermoelemente (Kap. 19), die in radiale Rohrlöcher eingeführt sind. Außerdem kann man die von dem Reservoir I nach II durchgetretene Wärmemenge bestimmen — z. B. durch Ermittlung der Wärmezufuhr nach I, welche zur Konstanterhaltung der Temperatur dort nötig ist, oder der in II für den gleichen Zweck erforderlichen Kühlung[1]). Diese Temperatursonden stören ein wenig die gleichförmige Temperaturverteilung, doch ist der Einfluß berechenbar.

Die zweite Anordnung zeigt im Vertikalschnitte Fig. 229. Die Wärme wird am besten durch einen mit konstantem Strome elektrisch geheizten Draht D zugeführt, der in einer axialen Bohrung ausgespannt ist. Man mißt die Temperaturverteilung in parallel zur Achse liegenden Löchern (a, b). Am Mantel und der Innenfläche angelegte Thermometer können merklich falsch anzeigen, weil dort das Temperaturgefälle gegen das Nachbarmedium (äußere Wärmeleitung) besonders groß ist.

Fig. 229. Radiale Wärmeleitung

Die Temperatur der Mantelfläche ist von außen her auf einem bekannten Werte zu halten (Wassermantel von großer Kapazität).

Der Wärmeschutz, am Zylindermantel im ersten Falle, an den Endflächen im zweiten, kann durch schlecht leitende Stoffe niemals vollkommen erreicht werden, wohl aber dann, wenn es möglich ist, im zweiten Falle Schutzkörper (S_1, S_2) vor die Stirnflächen zu legen, in denen deren Temperatur, die sie im stationären Zustande annehmen, durch Reguliervorrichtungen selbständig aufrechterhalten wird. Dann erfolgt durch die

[1]) Bestimmt man beide Wärmemengen, so erhält man Aufschluß über event. iche Wärmeverluste. Sind solche vorhanden, so ist das Temperaturgefälle von I nach II nicht linear.

Endflächen überhaupt keine Wärmeabgabe. Im ersten Falle kann man den Zylinder mit einem Mantel aus demselben Material umgeben, und dadurch das gleiche Gefälle außen wie innen aufrechterhalten.

Der Wärmeverlust einer ungeschützten Zylinderfläche erfolgt cet. par. umgekehrt proportional dem Quadrate des Radius, ist also relativ groß für dünne Stäbe und Drähte. Den besten Schutz bewirkt Einschließen in ein hochevakuiertes Gefäß[1]). Vergrößert man den Querschnitt, so braucht man größere Wärmemengen. Kurze dicke Zylinder (Kreisscheiben) erlauben Temperaturmessungen nur an den beiden Stirnflächen.

Methode von F. KOHLRAUSCH. Wenn der Stab über seine Mantelfläche gut und gleichmäßig isoliert ist, an seinen Endflächen auf beiderseits gleicher konstanter Temperatur gehalten und durch einen konstanten elektrischen Strom geheizt wird, so fällt die Temperatur von der Mitte aus nach den Enden zu symmetrisch linear ab. Bestimmt man (Fig. 230) beiderseits des Maximums die Temperaturen, so werden zwei temperaturgleiche Stellen (A_1 und A_2) voneinander die Entfernung l haben. Ist ϑ der Temperaturunterschied von M nach A_1 resp. A_2 und π der über l erfolgende Abfall der elektrischen Spannung in Volt, so ergibt die Theorie, daß

Fig. 230.

$$\frac{L}{K} = 0{,}02983 \frac{\pi^2}{\vartheta}$$

wo $\frac{1}{K}$ der elektrische Leitungswiderstand in Ohm $\times$ Zentimeter und L wie oben in Wärmemaß ausgedrückt ist. Man erhält somit das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektrizität[2]).

Bei flüssigen und gasförmigen Stoffen tritt als Fehlerquelle die Konvektion auf, welche ganze Teile der Substanz bewegt. Sie muß soweit wie möglich vermieden werden. Besonders große Fehler bewirkt sie, wenn durch „äußere" Wärmeleitung ein transversales Temperaturgefälle verursacht wird. Man wählt deshalb bei flüssigen Stoffen sehr dünne Schichten und kann keine Temperatursonden einführen. Jedenfalls sind gerade bei Flüssigkeiten genaue Resultate sehr schwer zu erhalten.

[1]) Den Wärmeverlust durch Strahlung kann man berechnen (vgl. Kap. 23). Er macht sich bei tiefen Temperaturen nur wenig geltend, sehr stark aber bei hoher, da er mit der vierten Potenz der Temperatur zunimmt.

[2]) Über Messungen nach diesem Prinzip vgl. JAEGER u. DIESSELHORST, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 3, 269. 1900.

Bei Gasen kann man diese Störung besser ausschalten, wenn man sie nach dem Prinzip der Fig. 229 untersucht.[1]) Man schließt sie in ein Metallrohr ein, das vermöge seiner großen Wärmeleitfähigkeit über die ganze Länge auf gleicher Temperatur erhalten werden kann, und heizt sie elektrisch von der Rohrachse her durch einen Draht. Um die an den Enden merklichen Wärmeverluste durch Zuleitungsdrähte usw. auszuschalten, macht man Differenzbestimmungen mit zwei verschieden langen, im übrigen gleichen Drähten[2]). Dann ist der Unterschied beider Resultate frei von dieser Störung; kann man, wie bei gläsernen Röhren, ein radikales Temperaturgefälle in der Wand nicht ganz ausschalten, so muß deren eigene Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt werden. Sind der Koeffizient des Gases L_1, der des Wandmaterials L_2 und der innere und äußere Rohrradius R_i und R_a, der Drahtradius r, so gilt

$$ln \frac{R_i}{R_a}$$

wo L der unkorrigierte Wert ist[3]).

Fehler kann der Wärmeverlust des Drahtes durch Strahlung verursachen (vgl. oben S. 317). Der korrigierte Betrag der zugeführten Heizwärme Q (pro Zeiteinheit) ergibt den Wärmeleitungskoeffizienten L als

$$L = \frac{Q}{2\pi \cdot l \cdot (T - T_0)} \cdot ln \frac{R_i}{r}$$

wo l die Heizdrahtlänge, T-T_0 die Temperaturdifferenz vom Draht bis zur Wand bedeutet[4]).

Oberflächenspannung. Die Arbeit e, welche zu Bildung einer Oberfläche vom Betrage ω erforderlich ist, ergibt sich proportional dieser Fläche und einem Faktor γ, welcher von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängt. Aus $e = \omega\gamma$ folgt die Definition der Oberflächenspannung $\gamma = \frac{e}{\omega}$.

Der Koeffizient γ ist von erheblichem Interesse, da er im engsten Zusammenhange mit den sogenannten molekularen Eigenschaften der Stoffe

---

[1]) SCHLEIERMACHER, Wied. Ann. 34, 623. 1888.

[2]) R. GOLDSCHMIDT, Physikal. Z. 12, 418. 1911. — S. WEBER, Ann. Physik 54, 325, 437, 481. 1917. — A. EUCKEN, Physikal. Z. 12, 1101. 1911. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (B) 4, 113. 1929.

[3]) Vgl. WEBER, l. c.

[4]) Mit der inneren Reibung μ und der spezif. Wärme bei konstantem Volumen cd steht L in der Beziehung $L = f \cdot \mu \cdot c_v$; f ist ein Zahlenkoeffizient, der von der des Gases abhängt.

steht. Er nimmt sehr nahe proportional der Temperatur ab, um nahe beim kritischen Punkt gleich Null zu werden. Man benutzt, um ihn zu messen, meist das Verfahren der *kapillaren Steighöhen*, ferner die *Tropfenmethode* und die *Druckmethode*.

Wird eine zylindrische Röhre vom Radius r in eine Flüssigkeit gebracht, von der sie benetzt wird, so steigt diese zu einer Höhe h, welche durch die Gleichung

gegeben ist, wo s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist; benetzt die Flüssigkeit die Röhre nicht, so findet eine ebenso große Depression statt. Man hat also die Steighöhe h, den Röhrenradius r und das spezifische Gewicht s zu messen, um die Oberflächenspannung γ zu bestimmen. Über das spezifische Gewicht ist S. 233 u. ff. nachzusehen. Den Röhrenradius ermittelt man durch Messung eines Querschnitts an der Teilmaschine resp. im Mikroskop oder durch Auswägen mit Quecksilber, wobei eine Kalibrierung vorauszugehen hat. Ob das Röhrenlumen zylindrisch ist, kann derart ermittelt werden, daß man an einem oder besser an mehreren Querschnitten je zwei aufeinander senkrechte Durchmesser mißt. Man schneidet zu diesem Zwecke die möglichst kalibrische Kapillare mit dem Glasmesser eben ab und mißt mittels des Mikroskops den in der Schnittebene erscheinenden Querschnitt des Lumens aus. Etwaige kleine Unebenheiten des Durchschnittes bedingen keinen besonderen Fehler, wenn man dafür sorgt, die Röhre sorgfältig parallel der optischen Achse des Mikroskops zu stellen. Man kann auch die kalibrierte, beiderseits zugeschmolzene Kapillare in eine Flüssigkeit von demselben Brechungskoeffizienten wie das Glas legen (Zedernholzöl) und die verschiedenen Radien mittels Mikroskop oder Teilmaschine vergleichen[1]).

Die Steighöhe h wird am einfachsten an einer auf der Röhre angebrachten Teilung oder an einer angedrückten Glasskala abgelesen. Da die obere Begrenzung nicht eben ist, so muß man dafür eine Korrektur anbringen. Ist die Röhre eng, so kann man die Grenze als Halbkugel ansehen, die Höhe bis zum untersten Punkte des Meniskus messen und zur Höhe h den Betrag $\frac{1}{3}r$ hinzufügen[2]). Genauere Korrektionen sind wegen der übrigen Fehler nicht vonnöten.

[1]) Vgl. P. Volkmann, Wied. Ann. **53**, 633, 664. 1894; **56**, 457. 1895; **62**, 507. 1897; **66**, 194. 1898. — Richards u. Coombs, J. Am. chem. Soc. **37**, 1656. 1915; Harkins u. Brown, ebenda **41**, 499. 1919; Carver u. Hovorka, ebenda **47**, 1325. 1929, haben nach der Steighöhenmethode sehr genaue Messungen ausgeführt.

[2]) Über Meniskuskorrektionen im allgemeinen vgl. S. 374.

Die Einrichtung des Apparates hängt von den Umständen der Arbeit ab. Für Messungen bei Zimmertemperatur kann man sich an die Anordnung von Röntgen und Schneider[1]) halten. Die geteilte Kapillare (Fig. 231) wird unten durch den Stopfen eines Fläschchens geführt, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und zweckmäßig mit einer ebenen Seite (durch Abschleifen oder Ankitten einer Spiegelglasplatte mit Kanadabalsam) versehen ist. Durch ein zweites Loch im Stopfen geht ein kurzes Glasrohr, welches sich in einen Gummischlauch fortsetzt. Durch diesen kann die Luft im Fläschchen zusammengedrückt und ausgedehnt werden, wodurch die Flüssigkeit in der Kapillare in die erforderliche Bewegung versetzt wird.

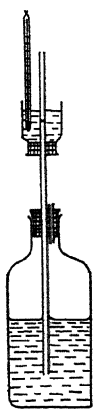



Fig. 231. Steighöhenmessung mit Flasche

Der obere Teil der Kapillaren, in welchen der Meniskus zu liegen kommt, wird mit einem Wasserbade oder einem kurzen Liebigschen Kühler versehen, durch welchen man Wasser von bestimmter Temperatur fließen läßt. Da die Steighöhe wesentlich von der Temperatur im Meniskus abhängt, und von der im übrigen Teile nur insofern geändert wird, als das spezifische Gewicht sich ändert, so kann man auf diese Weise kleine Verschiedenheiten der Zimmertemperatur unschädlich machen.

Der wichtigste Punkt ist die Sorge um die Reinheit der Oberfläche im Meniskus. Besonders Wasser und wässerige Lösungen sind gegen die geringsten Spuren vieler Stoffe (fette Säuren, Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe usw.) außerordentlich empfindlich. In derartigen Fällen muß die Kapillare, wie überhaupt sämtliche Glasoberflächen, die mit der Lösung in Berührung kommen, sehr sorgfältig gereinigt werden, was am besten durch Erwärmen mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure geschieht. Das Oxydationsgemisch wird durch längeres Durchspülen mit fettfreiem Wasser[2]) (Leitungswasser) entfernt. T r o c k n u n g d e r R ö h r e n n a c h d e r R e i n i g u n g i s t z u v e r m e i d e n. Man verdränge das Wasser mittels der zu untersuchenden Lösung; eventuell mittels Alkohol, und dann diesen. Während der Messung muß man für häufige Erneuerung der Oberfläche sorgen, indem man durch Zusammendrücken der Luft im Fläschchen die Flüssigkeit aus der oberen Öffnung treten läßt und dort mit einem Stückchen reinen Filtrierpapiers (welches aus der Mitte eines größeren unbenutzten Stückes entnommen wird) entfernt; die Finger, welche immer etwas fettig sind, dürfen mit der Flüssigkeit und dem oberen Teil der Röhre nie unmittelbar

[1]) Wied. Ann. 29, 202. 1886.

[2]) Röntgen, Wied. Ann. 46, 152. 1892.

in Berührung kommen. Man kann auch an dem oberen Ende der Kapillare die in Fig. 232 gezeichnete Vorrichtung anbringen, mittels deren die Oberfläche auch ohne Filtrierpapier erneuert werden kann.

Die Einstellung erfolgt, indem man die untere Flüssigkeitsoberfläche durch Verschieben des Fläschchens (Fig. 231) gegen die Röhre mit einem ganzen Teilstrich zusammenbringt, und den Meniskus seine Ruhelage einmal ansteigend, das andere Mal fallend erreichen läßt. RÖNTGEN und SCHNEIDER erhielten so bei einer Gesamthöhe von etwa 100 mm die Einstellungen auf 0,1 mm übereinstimmend. Wird beim Ansteigen nicht die gleiche Höhe wie beim Fallen erreicht, so ist der Meniskus unrein. Im Zweifel gebe man dem Fallwerte den Vorzug.

Fig. 232. Überlauf

DIETER[1]) hat die Anordnung von RÖNTGEN und SCHNEIDER zum Zwecke der Untersuchung sehr kleiner Mengen gemäß der Fig. 233 abgeändert. Die Substanz, ein Tropfen, befindet sich in der Glashaube des Gefäßes. Die Kapillare taucht mit dem, wie die Nebenfigur zeigt, zugeschliffenen Ende eben ein. Sie wird oben von einem Stopfen gehalten. Ein Seitenrohr dient zum Lufteinblasen. Das Ganze wird in einem Weinholdbecher auf bekannter Temperatur gehalten.

Fig. 233. Steighöhenmessung mit kleinen Mengen

Für Messungen bei höheren oder tieferen Temperaturen sind Apparate von FRANKENHEIM angegeben worden, welche die Gestalt von U-Röhren mit ungleich weiten Schenkeln, oder einfach eines engen Rohres in der Achse eines weiten haben. Bei der Berechnung ist auf den Radius des weiteren Rohres Rücksicht zu nehmen, wenn man es nicht so weit nehmen kann, daß ein Teil der Oberfläche als eben angesehen werden darf. Später hat R. SCHIFF[2]) sich mit solchen Bestimmungen beschäftigt. Von den von ihm benutzten Apparaten zeigt Fig. 234 die einfache Form, wie sie zu Bestimmungen beim Siedepunkt der Flüssigkeit dient. Die Erweiterung am oberen Ende der Kapillare ist wesentlich, um die Verstopfung der Röhrenöffnung durch abgesetzte

[1]) Arch. Augenheilk. 96, 8. 1925. Über andere Mikromethoden vgl. [illegible] J. Am. chem. Soc. 42, 472. 1920; FERGUSON, Pr. physic. Soc. London 36, 37. 1924.

[2]) Lieb. Ann. 223, 47. 1884; Gazz. 14, 1884.

Tropfen zu hindern. Man hängt das Ganze, nachdem man eine geeignete Flüssigkeitsmenge hineingebracht hat, in einen Zylinder, in welchem die gleiche Flüssigkeit siedet, und liest nach 10—15 Minuten den Höhenunterschied ab. Die Ablesung erfolgt an einer Teilung, die sich auf den Röhren befindet oder in Gestalt eines geteilten Glasstreifens an den Röhren befestigt wird, nicht mit einem Kathetometer.

Fig. 234. Fig. 235.
Steighöhenmessung in verschließbaren Röhren

Kompliziertere Apparate mit Hähnen, wie sie SCHIFF später benutzt hat, sind wegen der Schwierigkeit der Reinigung nicht unbedenklich.

Der Apparat von FRANKENHEIM mit ineinanderliegenden Röhren kann gestaltet werden, wie Fig. 235 zeigt. Durch Blasen und Saugen am seitlichen Tubus kann der Meniskus erneuert und bewegt werden. Die Teilung ist am besten auf der Kapillare selbst angebracht.

Was die Berechnung anlangt, so gilt für zwei ungleich weite Schenkel des U-Rohres, deren Radien r_1 und r_2 seien,

$$h_1 = \frac{2\gamma}{r_1 s} \text{ und } h_2 = \frac{2\gamma}{r_2 s},$$

somit

$$h_1 - h_2 = \frac{2\gamma}{s}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

und

$$\gamma = \frac{1}{2} s (h_1 - h_2) \left(\frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 - r_1}\right).$$

Bei zwei ineinandergelegten Röhren ist die Erhebung im äußeren Rohr so, als wäre dessen Radius dem Unterschiede zwischen dem inneren Radius des äußeren und dem äußeren Radius des inneren Rohres gleich. Die Höhe in den Kapillaren wird wegen des Meniskus korrigiert; bei dem weiteren Rohre wird eine solche Korrektur besser unterlassen, und es ist daher recht weit zu wählen.

Statt die Radien auszumessen, empfiehlt es sich, die Apparate mittels genau gemessener Stoffe empirisch zu eichen. Als solche können dienen: Wasser, Benzol, Alkohol.

Soll die Oberflächenspannung bei Temperaturen untersucht werden, die oberhalb des Siedepunktes liegen, so benutzt man zugeschmolzene Apparate, in denen die Kapillare durch eine Führung aus Platindraht in der richtigen Lage gehalten wird[1]).

Von den übrigen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung kommen für unsere Zwecke nur noch die Tropfenmethode und die Druckmethode in Frage.

Die Tropfenmethode beruht auf der Tatsache, daß ein an einer horizontalen Kreisfläche gebildeter Tropfen abreißt, wenn sein Gewicht gleich dem Produkt aus der Oberflächenspannung und dem Umfang der Tropfenbasis geworden ist. Benutzt man stets dieselbe Abreißfläche, so ist das Gewicht des Tropfens der Oberflächenspannung proportional.

Das Verfahren hat den Vorzug großer Bequemlichkeit, leidet aber an dem wesentlichen Mangel, daß niemals der ganze Tropfen abfällt, sondern stets eine Flüssigkeitsmenge an der Abtropffläche hängen bleibt, deren Betrag von der Flächengröße und der Oberflächenspannung abhängig ist. Wenn man also das Tropfengewicht durch Auffangen und Wägen der abgefallenen Tropfen bestimmen will, so erhält man stets zu kleine Werte, und da der hängenbleibende Anteil dem Gesamtgewicht nicht genau proportional ist, so sind die Werte auch kein relatives Maß der Oberflächenspannung. Um zu richtigen Werten zu gelangen, muß man nicht das Gewicht des abgefallenen, sondern das des hängenden Tropfens bestimmen, was beispielsweise auf folgende Art geschehen kann.

In einem kleinen Stehkölbchen ist ein Kapillarrohr mittels eines nicht luftdicht schließenden Stopfens befestigt. Man tariert das Kölbchen, nachdem man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit hineingebracht und die Kapillare völlig mit derselben angefüllt hat. Dann läßt man die Flüssigkeit aus einem fein ausgezogenen Rohr langsam am oberen Ende der Kapillare zufließen, wobei das Kölbchen erschütterungsfrei stehen muß, und entfernt das Zuflußrohr in dem Augenblicke, wo der Tropfen abfällt, worauf man wieder wägt. Das Zufließen soll mindestens eine halbe Minute dauern. Der Gewichtsunterschied gibt das Gewicht des hängenden Tropfens. Um den nächsten Versuch auszuführen, saugt man am oberen Ende der Kapillaren mit Fließpapier so viel von der Flüssigkeit ab, bis der Tropfenrest am unteren Ende völlig entfernt ist und sich eben die Flüssigkeit in die Kapillare zurückziehen will, und tariert von neuem.

[1]) RAMSAY u. SHIELDS, Z. physikal. Ch. **12**, 433. 1893; SCHENCK, ebenda **25**, 347. 1898.

Das Gewicht des hängenden Tropfens verhält sich zu dem des abgefallenen meist nahe wie 5 : 4[1]).

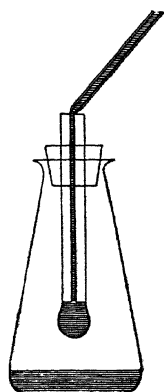



Fig. 236. Tropfengewichtsbestimmung.

Wenn man das Tropfmundstück nicht wie in Fig. 236, sondern wie in Fig. 237 formt und bei *a* auf Hochglanz poliert, so ist das Gewicht des abgefallenen Tropfens besser definiert und proportional der Oberflächenspannung. Man kann die Volumina von hängendem und abgefallenem Tropfen sowie vom hängenden Tropfenrest mittels Kapillarbüretten ermitteln[2]).

Die Wägungsgenauigkeit wird sehr vergrößert, wenn man statt eines Tropfens mehrere zusammen auffängt[3]).

Sehr zuverlässige Resultate gibt die Tropfenmethode nicht.

Die von Jaeger angegebene Druckmethode ist theoretisch die Umkehrung der Tropfenmethode. Sie beruht auf folgenden Überlegungen. Läßt man Fig. 238 an dem eben abgeschnittenen Ende einer in die Flüssigkeit tauchenden Röhre sich eine Blase bilden, so nimmt die Krümmung der Grenzfläche erst zu, bis diese halbkugelförmig geworden ist, und darauf wieder ab. Nun ist der kapillare Druck p in einer kugelförmigen Blase gegeben durch $p = \frac{2\gamma}{r}$, wo r der Radius der Kugel ist. Es wird demnach bei langsam zunehmendem Druck zuerst die Blase sich vergrößern, der Krümmungsradius aber abnehmen. Bis sie halbkugelförmig geworden ist, sind die Zustände stabil, sowie aber der Druck weiter gesteigert und die Blase etwas größer geworden ist, nimmt der Radius wieder zu, der kapillare Gegendruck wird kleiner,

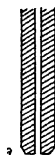



Fig. 237. Mundstück für Tropfenmethode.

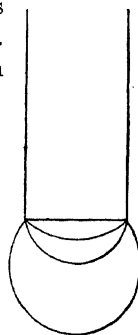



Fig. 238. Blasenmethode

[1]) Guye u. Perrot, Arch. sc. phys. et nat. (4), 8, 11, 13; Leduc u. Sacerdote, C. r. 135, 95, 732. 1902; F. Kohlrausch, Ann. Physik (4) 22, 191. 1907; Lohnstein, ebenda 22, 767. 1907; Z. physikal. Ch. 64, 686. 1908.

[2]) Morgan, Z. physikal. Ch. 63, 151; 64, 171. 1908; Lohnstein, ebenda 64, 686. 1908. Für relative Messungen ist auch das Stalagmometer von J. Traube verwendbar; vgl. darüber Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl., Leipzig 1930, oder Wo. Ostwald u. Wolski, Kleines Praktikum d. Kolloidchemie, Dresden, Th. Steinkopff. In diesen Büchern findet man Diskussionen aller Methoden. Eine kurzgefaßte kritische Übersicht mit Literatur gibt N. E. Dorsey, Sci. Pap. Bur. Stand. 21, 563. 1926.

[3]) Forch, Wied. Ann. (3) 68, 801. 1899. Daselbst ausführliche Beschreibung der Einrichtungen für Abtropfen bei genau definiierter Temperatur und anderer Einzelheiten.

und die Vergrößerung schreitet bei demselben Luftdruck unaufhaltsam weiter, bis sich die Blase ablöst und eine neue sich bildet. Bestimmt man diesen Grenzdruck, bei welchem die Blase instabil wird (wobei man den hydrostatischen Gegendruck, welcher der Tiefe des Eintauchens der Röhre entspricht, in Rechnung zu bringen hat), so ergibt sich die Oberflächenspannung gleich $\gamma = \frac{1}{2} p\, r$, wo für r der Radius der (möglichst scharfrandigen) Öffnung zu setzen ist.

Dies Verfahren scheint sich vor allem ausgezeichnet für relative Bestimmungen zu eignen; man bestimmt den Druck p, welcher in verschiedenen Flüssigkeiten mit denselben Kapillaren Blasenbildung erzwingt. Man wählt sehr enge Mündungen und dementsprechend große Drucke, so daß die Druckdifferenzen leichtablesbar sind[1]).

Die Oberflächenspannung kann ferner direkt aus der Krümmung eines hängenden oder besser liegenden Tropfens oder einer Luftblase oder des Meniskus in einer benetzten Röhre oder zwischen parallelen Platten finden. Dies kann geschehen durch Messung der Höhe an bestimmten Stellen mittels einer vertikalen Mikrometerschraube mit scharfer Spitze[2]) oder der Höhe und der zugehörigen Krümmung aus Reflexion eines Lichtstrahles.

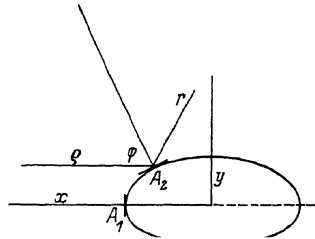



Fig. 239. Tropfenkrümmung

Wenn etwa (Fig. 239) bei A_1 ein genau horizontal auffallender Lichtstrahl in sich selbst zurückkehrt, so steht dort die Oberfläche senkrecht, d. h. es ist $\frac{dx}{dy} = 0$. Fällt ein anderer Strahl r bei A_2 unter dem Winkel 2φ gegen die Horizontale ein und wird dort horizontal als ϱ reflektiert, so hat bei A_2 die Krümmung den Winkel $90° - \varphi$ gegen die

[1]) Vgl. WHATMOUGH, Z. physikal. Ch. 39, 129. 1901; FEUSTEL, Ann. Physik (4) 16, 68. 1905; WARREN, Phil. Mag. (7) 4, 388. 1927; BIRCUMSHAW, ebenda (7) 6, 510. 1928. Für hochschmelzende Stoffe F. M. JAEGER, Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei hohen Temperaturen (Groningen 1913, J. B. WOLTERS). Ferner F. SAUERWALD, Lehrb. d. Metallk. (Berlin 1929, J. SPRINGER).

[2]) Vgl. PALACIOS An. Soc. Española Fis. y Quim. 17, 275. 1919.

Horizontale, d. h. $\frac{dx}{dy} = \operatorname{tg} \varphi$. Da sich y aus der Höhendifferenz $(x\,\varrho)$ ermitteln läßt, kennt man die Krümmung bei A_2. Es wird $\frac{}{dy}$ einer Reihe dargestellt und man macht mindestens so viele Messungen, als diese für genaue Berechnung Koeffizienten erfordert. Dies ergibt die geometrische Gestalt der Oberfläche. Aus dem Gewichte des Tropfens — oder der gehobenen Säule — findet man die Kraft, welche den Tropfen verhindert, unter dem Einflusse der Oberflächenspannung die Kugelform anzunehmen. Die Methode ist mit umständlichen Rechnungen und Korrekturbestimmungen behaftet, jedoch großer Genauigkeit fähig[1]).

Ein auf die plane Oberfläche gesetzter Ring oder Drahtbügel nimmt beim Anheben die Flüssigkeit mit. Aus der Kraft, die zum Abreißen erforderlich ist, kann man, aber nur sehr roh, die Oberflächenspannung ableiten. Richtiger ist die Formbestimmung der unter bestimmter Kraft gehobenen Masse[2]). LENARD[3]) hat Drahtbügel eingetaucht und diese dann gehoben, bis sie die Flüssigkeit eben von unten berührten. Um höher zu heben, ist eine größere Kraft erforderlich. Aus diesem Grenzwerte kann γ zu berechnet werden.

Eine andere Methode beruht auf der Messung des Abstandes von Kapillarwellen, die auf einer ebenen Oberfläche erzeugt werden[4]).

Bei nicht einheitlichen Flüssigkeiten haben Oberfläche und Inneres verschiedene Zusammensetzung. In diesem Falle geben die bisher erwähnten Methoden die sogenannte statische Oberflächenspannung, die der Zusammensetzung der Oberfläche im Ruhezustande entspricht. Die dynamische Oberflächenspannung, entsprechend einer Konzentration, wie sie im Innern der Lösung herrscht, zeigen sehr schnell neugebildete Oberflächen. Ein Maß für sie ist die Länge der Wellen, die ein aus einer nicht kreisförmigen Öffnung vertikal ausfließender Strahl gibt (Lord RAYLEIGH).

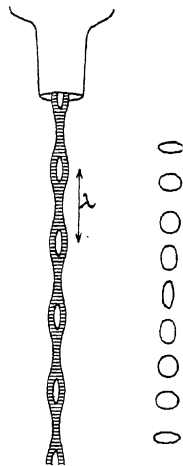
[1]) Vgl. EÖTVÖS, Wied. Ann. **27**, 448. 1886; LOHNSTEIN, ebenda **53**, 1062. 1894; **54**, 713. 1895; PEKÁR, Z. physikal. Ch. **39**, 433. 1901; H. MOSER, Ann. Physik (4) **82**, 963. 1927.

[2]) GALLENKAMP, Ann. Physik (4) **9**, 475. 1902; LOHNSTEIN, ebenda (4) **25**, 807. 1908. Bestimmung mit Hilfe einer Feder-Mikrowaage bei VERSCHAFFELT u. VAN DE CASTEELE, ref. Chem. Ztrblt. **1928**, II, 81.

[3]) LENARD, Ann. Physik (4) **74**, 381. 1924; H. MOSER, ebenda (4) **82**, 993. 1927.

[4]) GRUNMACH, Abh. d. Normal-Eichungskommission III, 1901; Verh. Berl. Akad. 1900 u. 1901; Ann. Physik (4) **4**, 367. 1901; **6**, 559. 1901; **9**, 1261. 1902;]
Festschrift. KALÄHNE, Ann. Physik (4) **7**, 440. 1902.

Die Erscheinung zeigt die Fig. 240[1]). Der Strahl tritt aus der scharfrandigen unteren Öffnung des Rohres aus und bildet auf eine gewisse Strecke Knoten und Bäuche. Man mißt die Abstände λ zwischen zwei Bäuchen durch direkte Beobachtung oder am Photogramm.

Die absolute Bestimmung verlangt umständliche Ermittlungen — besonders des Strahlquerschnittes. Dagegen sind relative Messungen leicht auszuführen. Außer den gemessenen Abständen braucht man noch die Dichte d und das pro Zeiteinheit ausgeflossene Volumen v. Dann ist

wo k eine Konstante des Apparates bedeutet.[2])

Molare Oberflächenenergie. Assoziationsfaktor. Stöchiometrisch vergleichbare Zahlen erhält man, wenn man die Oberflächenenergien von Kugeln vergleicht, die aus einem Mol der betreffenden Stoffe gebildet sind. Ist v das Molarvolum

und γ die Oberflächenspannung, so bezeichnet man das Produkt $v^{2/3}\gamma$ mit dem Namen molare Oberflächenenergie.

Fig. 240. Schwingender Strahl

Die molare Oberflächenenergie nimmt nahe proportional der Temperatur ab, um beim kritischen Punkt Null zu werden. Der absolute Temperaturkoeffizient K dieser Abnahme ist für viele homogene Flüssigkeiten nahe gleich 2,1 (wenn γ in erg/cm^2 gemessen wird; EÖTVÖS). Jedoch bestehen auch sehr grobe Abweichungen von diesem Mittelwerte nach beiden Seiten.

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten muß man die Dichte und die Oberflächenspannung bei zwei möglichst verschiedenen Temperaturen bestimmen. Ersteres wird mittels Pyknometer resp. Dilatometer (eventuell zugeschmolzen) ausgeführt. Für letztere Bestimmungen wird man häufig den Versuch im zugeschmolzenen Rohr anstellen müssen.

Man pflegt häufig aus dem Werte des Temperaturkoeffizienten auf das Molargewicht des flüssigen Stoffes zu schließen[3]), indem man

---

[1]) Entnommen aus FREUNDLICH, Kapillarchemie.

[2]) Über Messungen nach dieser Methode vgl. PEDERSEN, Pr. Roy. Soc. **80**, 26. 1907; Phil. Trans. Roy. Soc. A **207**, 341. 1907; BOHR, ebenda A **209**, 281. 1909; STOCKER, Diss. Freiburg i. B. 1914. R. AUERBACH, Koll. Z. **43**, 114. 1927.

[3]) RAMSAY u. SHIELDS, Z. physikal. Ch. **12**, 447. 1893; vgl. auch Lehrbücher der ikalischen Chemie.

molekulare“ Konstitution annimmt, wenn man den Wert 2,1 findet, „Assoziation“ bei kleineren und temperaturvariablen Werten. Dies ist nicht nur darum unzulässig, weil die Werte oft weit größer sind als 2,1, sondern auch, weil trotz mehrerer theoretischer Versuche der Begründung der EÖTVÖSschen Beziehung (VAN'T HOFF, EINSTEIN) überhaupt kein Schluß auf das Molargewicht zulässig ist[1]). Denn in der obengenannten Formel wird das Molargewicht M ja als schon bekannt angenommen und gleich dem einfachsten Werte gesetzt.

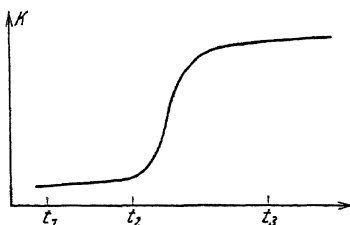



Fig. 241. Abnormer EÖTVÖSscher Koeffizient

Ebensowenig wie der Satz von EÖTVÖS, und aus demselben Grunde, gibt die in der letzten Zeit von SUGDEN[2]) unter dem Namen PARACHOR vorgeschlagene Funktion der Oberflächenspannung Aufschluß über das Molargewicht.

Doch ist folgender qualitative Schluß zulässig. Man findet bei manchen Stoffen, daß in einem gewissen Temperaturintervalle ($t_1 - t_2$) der EÖTVÖSsche Koeffizient K ziemlich nahe konstant bleibt (Fig. 241), dann von t_2 bis t_3 ansteigt und nachher wieder fast konstant wird. Hieraus darf, jedoch nur rein qualitativ, auf eine konstitutive Umwandlung im Intervalle $t_2 - t_3$ geschlossen werden[3]).

Diffusion. Der Ausgleich zweier verschieden konzentrierter aneinander grenzender Schichten läßt sich entweder so einrichten, daß man beide zunächst möglichst scharf zusammentreffen läßt (Fig. 242) und die Konzentrationsveränderungen nach beiden Richtungen zeitlich verfolgt, oder so, daß man von vornherein eine Schicht mit definiertem Gefälle zwischenlegt, das von der einen bis zur anderen Konzentration stetig variiert (Fig. 243). Dann erhält man die Gefälle konstant, indem I und II ständig erneuert werden (Strömung), und beobachtet die von I und II pro Zeiteinheit durchgetretene Stoffmenge. Beide Methoden ruhen theoretisch auf dem Diffusionsgesetze von FICK[4]). Die erste ist technisch einfacher, erfordert aber vorsichtiges Arbeiten. Ganz allgemeine Voraussetzung ist Fernhalten jeder Beförderung der Kon-

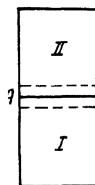



Fig. 242. Diffusion mit variablem Gefälle

[1]) vgl. DRUCKER, Z. phys. Ch. 68, 632 (1909).
[2]) J. chem. Soc. London 125, 1177 (1924).
[3]) SCHENCK u. ELLENBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 3443. 1904.
[4]) Vgl. ferner STEFAN, Ber. Wien. Akad. 77, II, 371; 79, II, 161.

vektion, also erschütterungsfreie Aufstellung und Vermeidung von Temperaturdifferenzen in der Flüssigkeit[1]) (oder dem Gase); langsame, gleichförmige Änderung der Temperatur in der g a n z e n Masse stört wegen der Kleinheit des Temperaturkoeffizienten der Diffusion weit weniger. Die Gleichförmigkeit der Temperatur wird am besten erreicht durch Aufstellung in ruhiger Luft (geschlossener Luftmantel) eines Zimmers; will man einen Thermostaten verwenden, so müssen dessen lokale Temperaturdifferenzen durch Einpacken des Diffusionsgefäßes in einen Watte oder Luftmantel gedämpft werden (vgl. S. 126).

Fig. 243. Diffusion mit konstantem Gefälle

Einen geeigneten Apparat für Flüssigkeiten gemäß dem Prinzip der Fig. 242 zeigt Fig. 244. Man saugt durch den langen Schenkel erst reines Lösungsmittel, dann sehr langsam konzentrierte Lösung ein; zur Analyse bläst man den ganzen Inhalt in mehreren Teilen aus, welche einzeln untersucht werden. Die Berechnung wird einfacher, wenn diese Teile möglichst einander gleich sind[2]).

Fig. 244. Messung mit variablem Gefälle

Die Analyse läßt sich vermeiden, wenn man eine mit der Konzentration in bekannter Weise veränderliche Eigenschaft von außen her beobachtet, z. B. Farbe oder noch besser Lichtbrechung. Die Refraktion wird dann in verschiedenen bekannten Höhenlagen gemessen, indem der Lichtstrahl quer durch die Lösung tritt[3]).

Bei Elektrolyten kann man auch die elektrische Leitfähigkeit benutzen. Man führt in genau bekannten Höhen (Fig. 245) durch die Gefäßwand kleine Elektroden (a, a', b, b', c, c') und

[1]) Lehrreiche Versuche über die Hartnäckigkeit der Beständigkeit von Wirbeln bei Vorhandensein transversaler kleiner Temperaturgefälle hat A. SINDING-LARSEN, Ann. Physik (4) **9**, 1186. 1902 ausgeführt. Man vergleiche auch die Literatur über Überführungszahlen (Kap. 18).

[2]) Andere Apparatformen bei ARRHENIUS, Z. physikal. Ch. **10**, 51. 1892; SVEDBERG, ebenda **76**, 175. 1911; v. WOGAU, Ann. Physik (4) **23**, 345. 1907; Präzisionsanordnungen bei OEHOLM, Z. physikal. Ch. **50**, 309. 1905 und besonders E. COHEN, ebenda **103**, 349. 1923. Daselbst Näheres über die Berechnung der Versuche; vgl. auch SCHUHMEISTER, Ber. Wien. Akad. **79**, II, 603; G. HÜFNER, Z. physikal. Ch. **27**, 227. 1898.

[3]) Vgl. HEIMBRODT, Ann. Physik (4) **13**, 1028. 1904; THOVERT, Ann. Chim. et Physique (7) **26**, 366. 1907; ferner SCHMEEL, Ber. Naturf. Ges. Freiburg **21**. 1915; CLACK, Pr. physic Soc. London **36**, 313. 1924.

mißt jeweils den Widerstand zwischen $a\,a'$, $b\,b'$ usw. nach den Vorschriften in Kap. 16, S. 598 ff. Aus einer besonders gemessenen Kurve der Beziehung des Widerstandes zur Konzentration bei der Versuchstemperatur ergibt sich dann für jede Höhe die Konzentration.

Die Widerstandskapazitäten (vgl. Kap. 16, S. 616) zwischen $a\,a'$ usw sind natürlich vorher zu bestimmen. Die Methode kann jedoch nur dann gute Werte geben, wenn die Elektroden verhältnismäßig kurz und weit voneinander entfernt sind. Bei geringen Entfernungen verlaufen die Stromlinien nicht mehr praktisch horizontal (*I*) von *a* nach *a'*, sondern je nach dem jeweiligen Konzentrationsgefälle gekrümmt (*II*), wodurch die Widerstandskapazität grob verändert wird.

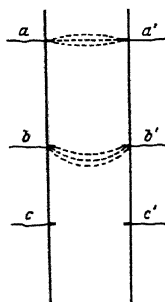



Fig. 245. Diffusionsmessung mit Leitfähigkeitssonden

Sicherer ist das elektrometrische Verfahren. Man führt nur an einer Seite Elektroden ein (als dünne Drähte, eventuell Ringe an der Peripherie) (*a*, *b*, *c* in Fig. 245) und mißt die elektromotorische Kraft zwischen je zwei von ihnen. Die Elektroden müssen reversibel arbeiten (vgl. Kap. 15). Die Spannung ist nicht der Konzentration, sondern deren Logarithmus proportional. Bei hoch verdünnten Lösungen (etwa unterhalb 0,01 normal) kann man Salzlösungen (z. B. $AgNO_3$) kaum genauer als etwa auf 1 Millivolt messen; dies entspricht ;% Fehler der Konzentration.

Die zweite Methode mit konstantem Gefälle ist besonders leicht durch Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit zu realisieren. Der Schicht *I* entspricht hierbei die an dem festen Körper haftende Schicht gesättigter Lösung, *II* wird durch ein großes, sehr stark gerührtes Flüssigkeitsvolumen gebildet; die Diffusion erfolgt dann in einer gleichfalls an dem festen Körper haftenden Lage Lösung von je nach der Stärke des Rührens verschiedener Dicke, die unter Umständen bestimmbar ist.

Man erhält so entweder den Diffusionskoeffizienten des festen Stoffes in der Lösung[1]) oder die Geschwindigkeit, mit welcher aus der Lösung ein Stoff an den festen Körper hindiffundiert[2]).

Über die damit verwandte Methode der Diffusion in Elektrodenschichten vgl. „Zersetzungsspannung", Kap. 16.

Tritt die Stoffmenge dx in der Zeit dt unter dem Einflusse der Konzentrationsdifferenz dC über die Strecke dS durch den konstanten Quer-

[1]) Vgl. STEFAN l. c.; NOYES u. WHITNEY, Z. physikal. Ch. 23, 689. 1897; u. TOLLOCZKO, ebenda 35, 283. 1900, und Z. anorg. Ch. 28, 314; 35, 23. 1903; DRUCKER, Z. physikal. Ch. 36, 173. 1901, und Z. anorg. Ch. 29, 459. 1902.

[2]) NERNST u. E. BRUNNER, Z. physikal. Ch. 47, 56. 1904.

schnitt q, so gilt

$$G \quad dx \quad dC$$

Ist das Gefälle $\frac{dC}{dS}$ konstant (linear, gemäß Fig. 243) und bekannt, so läßt sich die Diffusionskonstante $\varkappa$ berechnen und auch die Dicke S einer unbekannten kurzen Diffusionsschicht finden, wie sie bei der Auflösung an der Grenze fest—Lösung oder bei der Verdampfung in einem Fremdgase besteht (vgl. die Literatur der Anm. auf voriger Seite). Denn es ist dann

wo C_0 die Konzentration unmittelbar an der Oberfläche (Löslichkeit), C die der Lösung bedeutet. Bei Auflösungsgeschwindigkeiten ist dies ganz im Anfange nahezu richtig, weiterhin nicht mehr, wenn C sich C_0 nähert. Dabei ändert sich auch S. Übrigens setzt diese Rechnung voraus, daß man die Lösung gleichmäßig stark rührt — sonst ändert sich S — aber so stark, daß alles, was aus G austritt, sofort auf das ganze Lösungsvolumen verteilt wird. Drückt man S in Zentimetern aus, so ist das Volumen der Lösung in Kubikzentimetern zu messen; die Zeit mißt man bei der Diffusion meist in Tagen.

Gase erfordern kompliziertere Einrichtungen[1]), feste Stoffe brauchen sehr lange Zeit, sind aber wegen Fehlens der Konvektion leichter zu behandeln[2]).

Auch die Kristallisationsgeschwindigkeit kann zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten dienen[3]).

Wenn eine vertikale Säule einer Lösung unten kalt, oben warm gehalten wird, so bildet sich ein Gefälle der Konzentration aus (LUDWIG-SORET-Phänomen). Die Untersuchung des Endzustandes muß durch Analyse bestimmter Schichten erfolgen, wie bei der Diffusion (siehe oben), und zwar

[1]) Vgl. O. E. MEYER, Kinet. Theorie d. Gase. Über Diffusion von Dämpfen (Verdampfungsgeschwindigkeit) vgl. WINKELMANN, Ann. Physik (3) **36**, 93. 1889 und früher sowie LE BLANC u. WUPPERMANN, Z. physikal. Ch. **91**, 143. 1916.

[2]) Vgl. z. B. ROBERTS-AUSTEN, Pr. Roy. Soc. **59**, 281. 1896; **67**, 101. 1900; v. HEVESY, Ber. Wien. Akad. **129**, II, 549. 1920.

[3]) Vgl. R. MARC, Z. physikal. Ch. **61**, 385. 1908; **67**, 470. 1909; **68**, 104. 1910; TOLLOCZKO u. TOKARSKI, Bull. Acad. Crac. **1910**, 219; LE BLANC u. SCHMANDT, Z. Elektrochem. **16**, 114. 1910; C. L. WAGNER, Z. physikal. Ch. **71**, 401. 1910; VALETON, Ber. Sächs. Akad. **67**, 1. 1915.

nach deren Trennung. Denn die indirekten Methoden (Lichtbrechung, elektromotorische Kraft usw.) sind ohne Trennung natürlich nur dann anwendbar, wenn an jeder Meßstelle auch die Temperatur bestimmt werden kann[1]).

ELFTES KAPITEL

Löslichkeit

Allgemeines. Eine begrenzte Löslichkeit findet statt, wenn zwei homogene Stoffe sich zwar teilweise, nicht aber vollständig zu einem homogenen Gemisch, der Lösung, vereinigen können. Demgemäß gibt es hauptsächlich Löslichkeitswerte für Gase in Flüssigkeiten und feste Stoffe in Flüssigkeiten. Feste Stoffe können auch Gase, Flüssigkeiten und feste Körper lösen und „feste Lösungen" bilden, doch haben sich solche bisher meist der genauen Messung entzogen. Gase bilden mit Flüssigkeiten und festen Stoffen gasförmige Lösungen von begrenzter Zusammensetzung; untereinander sind sie stets in allen Verhältnissen löslich. Demgemäß gibt es mit Rücksicht auf die Formart acht Arten von gesättigten Lösungen, indem von den neun möglichen Kombinationen die der Gase mit Gasen ausfällt. Von den acht möglichen Arten der Löslichkeit haben ferner die drei Löslichkeiten mit festem Lösungsmittel sowie die Löslichkeit fester Stoffe eine vorläufig geringere Bedeutung.

Jede begrenzte Löslichkeit ist dadurch charakterisiert, daß sie ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei „Phasen", d. h. mechanisch voneinander trennbaren Anteilen des Gebildes darstellt. Die praktische Herstellung gesättigter, d. h. im Gleichgewicht befindlicher Lösungen ist davon abhängig, daß man die Einstellung des Gleichgewichts durch möglichste Ausdehnung der Berührungsfläche zwischen den beiden heterogenen Bestandteilen tunlichst beschleunigt, und daß man dem Bestehen von Gebieten ungleicher Sättigung (welche zunächst notwendig entstehen müssen, da die Auflösung nur an den Berührungsflächen erfolgt) durch mechanische Bewegung und Vermischung nach Möglichkeit entgegentritt. Feine Zerteilung[2]) und kräftige Vermischung sind also die Hauptregeln, die namentlich bei

[1]) Anordnungen für Demonstration und Messung bei ARRHENIUS, Z. physikal. Ch. 26, 187. 1898; R. ABEGG, ebenda 26, 161. 1898; A. EILERT, Z. anorg. Ch. 88, 1. 1914; H. R. BREINS, Z. physikal. Ch. 130, 601. 1927; E. D. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. 50, 283. 1928 (Theorie); H. REINHOLD, Z. physikal. Ch. (A) 141, 137. 1929; C. WAGNER, Ann. Physik (5) 3, 629. 1929 (Theorie und Literatur).

[2]) Vgl. indessen S. 356.

der Herstellung der wichtigsten Lösungen, der flüssigen, zu beachten sind. Zwar wirkt auch ohne mechanische Bewegung die Diffusion im Sinne der gleichförmigen Mischung, aber bei Flüssigkeiten mit einer außerordentlichen Langsamkeit, welche häufig eine Ausdehnung der Versuchszeit auf Monate und Jahre verlangen würde, bis eine praktische Gleichförmigkeit erreicht würde; theoretisch tritt eine solche erst nach unendlich langer Zeit ein.

Für das Eintreten des Gleichgewichts- oder Sättigungszustandes hat man im allgemeinen kein anderes Kriterium als das der Analyse. Man bestimmt von Zeit zu Zeit den Gehalt der Lösung und setzt die Bemühungen zur Erzeugung eines Sättigungszustandes so lange fort, bis mehrere in längeren Zwischenräumen gemachte Bestimmungen keine größeren Abweichungen ergeben, als durch die analytischen Fehler bedingt werden. Da es sich hierbei nicht um Trennungen handelt, so ist jede ausreichend scharfe Bestimmung irgendeiner mit dem Gehalt veränderlichen Eigenschaft (Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Brechungskoeffizient, innere Reibung usw.) anwendbar.

Von großem Wert ist es, wenn man sich dem Sättigungszustande auch von der anderen Seite nähern kann, indem man durch ein passendes Verfahren (Erwärmung, Drucksteigerung u. dgl.) zunächst eine Lösung von größerem Gehalt erzeugt, als dem Gleichgewicht entspricht, und sie dann in den Gleichgewichtszustand übergehen läßt. Erhält man von beiden Seiten her den gleichen Wert, so kann man sicher sein, daß ein wirkliches Gleichgewicht, und nicht etwa ein scheinbares, durch die große Langsamkeit mit der der Endzustand erreicht wird, vorgetäuschtes Gleichgewicht vorliegt.

Flüssigkeiten in Gasen. Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeiten und Gasen wird, was den gasförmigen Anteil anlangt, durch das Gesetz beherrscht, daß der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit in einem Gase bei kleinen Drucken praktisch ebenso groß ist wie der im leeren Raum. Das Gas hat also nur die Bedeutung, daß es dem Dampf den entsprechenden Raum freihält. Infolgedessen dienen Bestimmungen des Dampfdruckes von Flüssigkeiten in Gasen meist dazu, um letzteren selbst zu ermitteln; auf das Gas kommt es dabei zunächst nicht an.

Bei der Ausführung solcher Bestimmungen kann man wie bei der unmittelbaren Messung von Dampfdrucken eine statische und eine dynamische Methode unterscheiden; die zweite hat auch hier den Vorzug.

Die Herstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei Versuchen nach der dynamischen Methode mit großer Schnelligkeit; langsames Durchleiten des Gases in Blasen reicht in den meisten Fällen vollkommen aus. Nur in dem Falle, daß die Flüssigkeit selbst eine Lösung (z. B. eine wässerige

Salzlösung) ist, muß man einige Sorgfalt darauf wenden, daß die Konzentration durch die Verdampfung möglichst wenig geändert werde, was am besten durch die Anwendung zweier hintereinander geschalteter Sättigungsgefäße erreicht wird. In dem ersten nimmt das Gas den größten Teil des Dampfes auf, wobei sich die Flüssigkeit etwas konzentriert; die geringen Dampfmengen, die dann noch dem zweiten Gefäß entzogen werden, können meist vernachlässigt werden. Soll dies nicht geschehen, so bestimmt man den Verlust des zweiten Gefäßes und berechnet die Konzentration in diesem als arithmetisches Mittel der ursprünglichen und der schließlichen Konzentration, wobei man gleichzeitig ersieht, ob die Korrektion von Belang ist oder nicht.

Ähnliche Überlegungen sind zu machen, wenn die Flüssigkeit einigermaßen flüchtig ist und sich daher durch die Verdampfung abkühlt. Auch hier ist es am zweckmäßigsten, durch Anwendung zweier Sättigungsgefäße eine vorläufige und eine endgültige Sättigung auszuführen.

Die Gewichtsbestimmung des fortgeführten Dampfes kann sowohl durch Wägung der Sättigungsgefäße, wie durch Aufnahme des Dampfes in passenden Absorptionsmitteln erfolgen. Welches von beiden Mitteln man anwendet, hängt von den vorliegenden Verhältnissen ab; im allgemeinen ist das erstgenannte vorzuziehen.

Die Natur des Gases hat wenig Bedeutung, falls man nur ein solches wählt, welches in der fraglichen Flüssigkeit möglichst wenig löslich ist. Denn der Dampfdruck jeder reinen Flüssigkeit wird durch die Auflösung fremder Stoffe (gleichgültig welche Formart) verkleinert, wodurch Abweichungen vom wahren Dampfdruck bewirkt werden. Doch läßt sich, wenn die Löslichkeit bekannt ist, der Einfluß nach den Gesetzen, denen der Dampfdruck von Lösungen folgt (s. w. u.), berechnen; er ist bei Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck sehr geringfügig.

Der erforderliche Apparat setzt sich aus den Sättigungsgefäßen und den zur Erzeugung und Messung des Gasstromes erforderlichen Teilen zusammen. Erstere können in Gestalt der im Handel befindlichen LIEBIGschen Kaliapparate angewendet werden. Eine sehr zweckmäßige Gestalt ist die in Fig. 246 abgebildete[1]). Bei *a* tritt das Gas in die Spirale, bei *b* kleine Mengen von Flüssigkeit, bei *c* läuft diese wieder ab, während der Dampf abweicht. Eine andere, nach CUMMING[2]), zeigt Fig. 247. Man schaltet zwei derartige Apparate mittels einer Gummiverbindung so hintereinander, daß die Enden

[1]) GAHL, Z. physikal. Ch. **33**, 178. 1900; vgl. auch WILL u. BREDIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1084. 1889.

[2]) Ref. Mech.-Ztg. **1910**, 79.

der Glasröhren zusammenstoßen. Denn Kautschuk ist eine für Wasser einigermaßen durchlässige Substanz, und trockene Gase werden sehr erheblich feucht, mit Wasserdampf gesättigte verlieren andererseits wieder einen Anteil Wasser, wenn man sie durch längere Kautschukschläuche leitet. Zwar kann man nach STAS durch Umwickeln des Schlauches mit Metallfolie oder nach W. E. PAULI[1]) durch Tränken in einem Gemisch von Picein und Lanolin diesen Fehler sehr bedeutend vermindern, doch mache man es sich zur Regel, in allen derartigen Fällen die Gase so wenig als möglich mit Kautschuk in Berührung zu bringen, und stelle alle Leitungen aus Glasröhren her, die auf die in Fig. 163 und 164 angegebene Weise miteinander verbunden sind. Um die Temperatur konstant zu halten, setzt man die „Kaliapparate" in einen Thermostat. Um

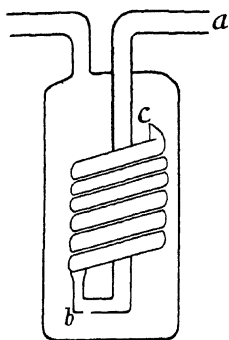
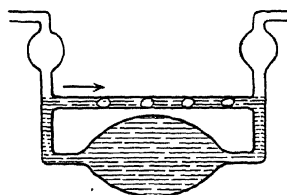



Fig. 246. Fig. 247.

Sättigungsgefäße

möglichst gleichförmige ruhige Bildung kleiner Blasen zu erzielen, drossle man den Gasstrom vor Eintritt bei a mittels eines Hahnes[2]) oder zweier Hähne in Serie.

Zur Berechnung wird der Gesamtdruck gebraucht. Man mißt diesen am besten nach dem Durchtritt durch den Sättigungsapparat, um nicht den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit mit einzubeziehen. Jedenfalls halte man diesen so klein wie möglich, denn in diesem Umstande liegt eine bisweilen in Betracht kommende Fehlerquelle.

Die bequemste Art, gemessene Gasmengen herzustellen, ist die Elektro-
von etwa zehnprozentiger Kali- oder Natronlauge zwischen Nickel-

[1]) Z. Instr. 30, 137. 1910.

[2]) MACLAUCHLAN, Z. physikal. Ch. 44, 607. 1903.

elektroden[1]). (Das hierbei entwickelte Knallgas ist bei nicht allzu großen Stromdichten frei von Ozon.) Das Gas wird durch Glaswolle und Chlorcalcium von mitgerissener Natronlauge und Wasserdämpfen befreit. Die Knallgasmenge wird durch Wägen des Elektrolysierapparates mit Trockenröhre vor und nach dem Versuch bestimmt[2]), eventuell auch durch Messen von Stromstärke und Zeit[3]). Es entsprechen einer Amperestunde 0,336 g (etwa 700 cm³) Knallgas. Eine geeignete Form des Apparates ist im Abschnitt „Voltameter" beschrieben (vgl. auch Fig. 253).

Aus dem Gewicht der verdampften Flüssigkeit (g) und der Gewichtsabnahme (G) des Voltameters kann man leicht den Dampfdruck der Flüssigkeit (p) berechnen. Der Druck des Gas- und Dampfgemenges beim Austritt aus dem Verdampfungsgefäß sei B (in vielen Fällen wird B gleich oder nahezu gleich dem Atmosphärendruck sein). Dann gilt die Beziehung $\frac{p}{B} = \frac{D}{K + D}$, wo D die Anzahl Mole Dampf, K die Mole Knallgas bedeutet. Bezeichnet man mit m das Molargewicht der Flüssigkeit (im Dampfzustand) und berücksichtigt man, daß aus 18,01 g Wasser $1^1/_2$ Mole Knallgas [illegible] $_2O_2$) entstehen, so hat man $D = \frac{g}{m}$ und $K = 0{,}0833\,G$; folglich

$$p = B\,\frac{[\text{illegible}]}{0{,}0833\,G + g/m}.$$

Das s t a t i s c h e Verfahren besteht in der Messung der Zunahme des Druckes oder Volumens, welche eine gemessene Menge Luft erfährt, wenn sie mit der fraglichen Flüssigkeit in Berührung kommt. Es gibt nur sehr schwierige zuverlässige Resultate, so daß es nicht eingehend beschrieben zu werden braucht. Gewöhnlich bringt man in den Gasraum ein mit der Flüssigkeit möglichst gefülltes zugeschmolzenes Kügelchen, welches man, nachdem Druck, Volum und Temperatur des reinen Gases gemessen worden sind, durch Erwärmung sprengt, worauf man nach Verlauf der erforderlichen Zeit, die von der Form des Apparates abhängt, die drei Werte von neuem mißt. Reduziert man die erste Messung auf das Volum und die Temperatur der zweiten, so gibt der Druckunterschied den gesuchten Dampfdruck. Das Verfahren ist also im wesentlichen identisch mit dem auf S. 279 be-

[1]) Vgl. S. 342. Für angenäherte (etwa ± 2%) Bestimmungen größerer Gasmengen sind kontrollierte Gasuhren sehr brauchbar. Der Gasstrom muß innerhalb der Grenzen liegen, für die die Gasuhr bestimmt ist. Über Messung mit Differentialmanometern vgl. Kap. 7, S. 217.

[2]) Dolezalek, Z. physikal. Ch. 26, 321. 1899.

[3]) Gahl, l. c.

schriebenen, nur daß das Verdampfen nicht im Vakuum, sondern in einem Gasraum erfolgt.

Man erhält sichere Ergebnisse, wenn man durch eine zwischengeschaltete Temperaturerhöhung Übersättigung hervorgebracht hatte und dann abkühlt. Auf Lösungen ist dieses Verfahren nicht anzuwenden.

Feste Stoffe setzen sich mit Gasen in bezug auf ihre Dämpfe nur langsam ins Gleichgewicht, so daß das dynamische Verfahren nur mit großer Vorsicht, unter Anwendung eines sehr langsamen Gasstromes und unter Vorsorge für sehr ausgiebige Berührung mit dem Gase Anwendung finden kann. Hier wird man also vielfach zur statischen Methode greifen müssen.

Methoden zur Messung des Dampfdruckes von festen Stoffen, besonders von festen Lösungen, sind von SPERANSKI[1]) und von KÜSTER[2]) ausgearbeitet worden.

In dem besonderen, ziemlich häufigen Falle, daß der vom festen Körper ausgesendete Dampf Wasserdampf ist (kristallwasserhaltige Salze u. dgl.) kann man mit Nutzen von den Methoden der Hygrometrie Gebrauch machen, indem man einen begrenzten Luftraum durch längere Berührung mit dem Stoffe auf den fraglichen Dampfgehalt bringt, und diesen entweder durch Bestimmung des Taupunktes, oder besser durch Anbringung eines Haarhygrometers auf seine „relative Feuchtigkeit" prüft. Es ist bei solchen Versuchen besonders darauf zu achten, daß die zwei verschiedenen Hydrate des Salzes (allgemeiner: die genügende Anzahl Phasen) zugegen sind. Man wendet daher gröblich zerstoßenes Kristallpulver an, das etwa zur Hälfte verwittert ist. Über die Taupunktsmethode siehe S. 407.

Über Löslichkeit von Gasen in festen Metallen vgl. die Untersuchungen von SIEVERTS[3]).

Lösungen in Flüssigkeiten. Gase. Wenn ein Stoff im Gaszustande und im gelösten Zustande das gleiche Molekulargewicht hat, so erfolgt die Lösung in Flüssigkeiten proportional dem Drucke oder der Konzentration des Gases, und man definiert daher die Löslichkeit am besten als das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit (c_f) und in der Gasphase (c_g) oder — was auf dasselbe herauskommt — als das Verhältnis des Volums des aufgenommenen Gases zu dem der aufnehmenden Flüssigkeit. Ist ersteres v_g, letzteres v_f, so ist die Löslichkeit l

$$l = \frac{c_f}{c_g} = \frac{v_g}{v_f}.$$

[1]) Z. physikal. Ch. **46**, 70. 1903; **51**, 45. 1905.

[2]) Ebenda **51**, 222. 1905.

[3]) Ebenda **60**, 129; **68**, 115; **74**, 277; **77**, 591; **88**, 103, 451.

Absorptionskoeffizient heißt nach BUNSEN das auf 0° und 760 mm Hg reduzierte Gasvolum, das unter dem Teildrucke von 760 mm bei der Versuchstemperatur von einem Volumen der Flüssigkeit aufgenommen wird.

Die Löslichkeit l eines Gases ist eine Funktion der Temperatur, indem sie mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt, aber keine des Druckes, wenigstens innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gasgesetze. Sie hängt im übrigen von der Natur des Gases wie von der der Flüssigkeit ab.

Zur Messung der Löslichkeit von Gasen sind verschiedene Apparate angegeben worden, von denen der Fig. 248 gezeichnete bequem und genau in der Anwendung ist und auch den Vorzug besitzt, daß die Flüssigkeit nicht mit Quecksilber in Berührung kommt.

Die kalibrierte Meßröhre A mit Niveaurohr B (oder der Apparat Fig. 168) hat oben einen Dreiweghahn, durch den sie einerseits mit der Gasquelle, andererseits mit einer biegsamen Kapillare, die in den meisten Fällen aus Blei oder Stahl mit Bleiumhüllung bestehen kann[1]), verbunden ist. Die Kapillare wird in das obere Rohr des Absorptionsgefäßes C gekittet. C trägt oben gleichfalls einen Dreiweghahn, unten einen gewöhnlichen Hahn mit kapillar ausgezogener Spitze, und wird mit der gasfreien Flüssigkeit völlig gefüllt (s. weiter unten).

Fig. 248. Gaslöslichkeitsapparat

Das Einkitten geschieht folgendermaßen[2]): Um das Kapillarenende a (Fig. 249) wird in einer Entfernung von etwa 6 cm vom Ende eine Messinghülse b angelötet, in die das erweiterte Ende der Schüttelgefäßröhre paßt. b füllt man mit geschmolzenem Wachskolophoniumkitt, schiebt d über a, saugt den Kitt bis zum Ende von a auf und läßt ihn erstarren. Für Temperaturen, die dieser Kitt nicht verträgt, muß Metallkitt genommen werden; vgl. auch CAUBET[3]) und STEINMETZ[4]). An Stelle der Metallkapillaren können lange Spiralen aus dünnem Glasrohr dienen. Sie machen das Einkitten entbehrlich.

[1]) Vgl. S. 273, Anm. 3.

[2]) GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. 49, 260. 1904. Daselbst auch eine verbesserte Bürette und technische Einzelheiten.

[3]) Z. physikal. Ch. 40, 346. 1902.

[4]) Z. physikal. Ch. 52, 457. 1905.

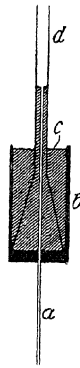
Um eine Bestimmung auszuführen, füllt man die Meßröhre ganz mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber, in gewissen Fällen Wasser), dann wird die Gasquelle oben angebracht und zunächst durch passende Stellung der Dreiweghähne die biegsame Kapillare mit dem Gas durch Verdrängen gefüllt. Dann schließt man den Dreiweghahn an dem Absorptionsgefäß völlig und stellt den am Meßrohr so, daß das Gas in dieses treten kann. Nach einiger Zeit wird Volum, Temperatur und Barometerstand abgelesen, worauf man die Hähne so stellt, daß der Gasinhalt der Röhre mit dem Absorptionsgefäß in Verbindung steht. Unter Hebung des Niveaurohres öffnet man den unteren Hahn des Absorptionsgefäßes und läßt von dem Inhalt eine mittels eines Meßkölbchens genau bestimmte Menge (etwa 20 cm³) austreten. Nun wird der untere Hahn geschlossen und unter regelmäßigem Schütteln die Absorption bewerkstelligt. Man folgt mit dem Niveaurohr der Volumverminderung im Meßrohr, bis auch bei andauerndem Schütteln das Volum sich nicht mehr vermindert.

Fig. 249. Rohrverbindung

Da die Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert (etwa ein Prozent pro Grad), so bringt man das Schüttelgefäß am besten in einen Thermostaten (bis dicht an den oberen Dreiweghahn). Um eine Berührung des unteren Hahnes mit der Thermostatenflüssigkeit zu verhindern, stülpt man mittels eines geschlitzten Gummistopfens ein Becherglas darüber. Beim Schütteln muß man das Absorptionsgefäß schräg halten, damit keine Flüssigkeitströpfchen in den Dreiweghahn und an die Kittstelle gelangen.

Je nach den Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, gelten für die Berechnung verschiedene Formeln. Wenn die absolute Temperatur der Bürette am Anfang (${}_BT_a$) und am Ende des Versuches (${}_BT_e$) verschieden ist und ebenso der Barometerstand (H_a resp. H_e), ferner das Gas in der Bürette mit den Flüssigkeitsdämpfen gesättigt war (deren Partialdruck bei der Temperatur T mit qr bezeichnet werden soll), so gilt für die Löslichkeit l des Gases bei der Schlußtemperatur des Absorptionsgefäßes (resp. der Thermostatentemperatur) ${}_AT$ die Formel

$$l_A^T \frac{{}_BV_a \dfrac{H_a - p_{Ba}^T}{H_e - p_A^T} \cdot \dfrac{{}_AT}{{}_BT_a} - {}_BV_e \dfrac{H_e - p_B^T}{H_e - p_A^T} \cdot \dfrac{{}_AT}{{}_BT_e} - {}_AV}{V_{fl}}$$

Hier bedeutet ${}_BV_a$ das Anfangsvolumen, ${}_BV_e$ das Endvolum des Gases in der Bürette, ${}_AV$ den Gasraum im Absorptionsgefäß und V_{fl} das Flüssigkeitsvolum.

Ändert sich weder der Barometerstand (H) noch die Bürettentemperatur (${}_B T$) während des Versuchs und füllt man die Bürette mit trockenem Gas, so vereinfacht sich die Formel wesentlich. (Man muß aber dann darauf achten, daß das Gas nur aus der Bürette in das Absorptionsgefäß tritt, nie in umgekehrter Richtung.)

$$\frac{H}{[- p_A^T} \cdot \frac{{}_A T}{{}_B T} - {}_A V$$

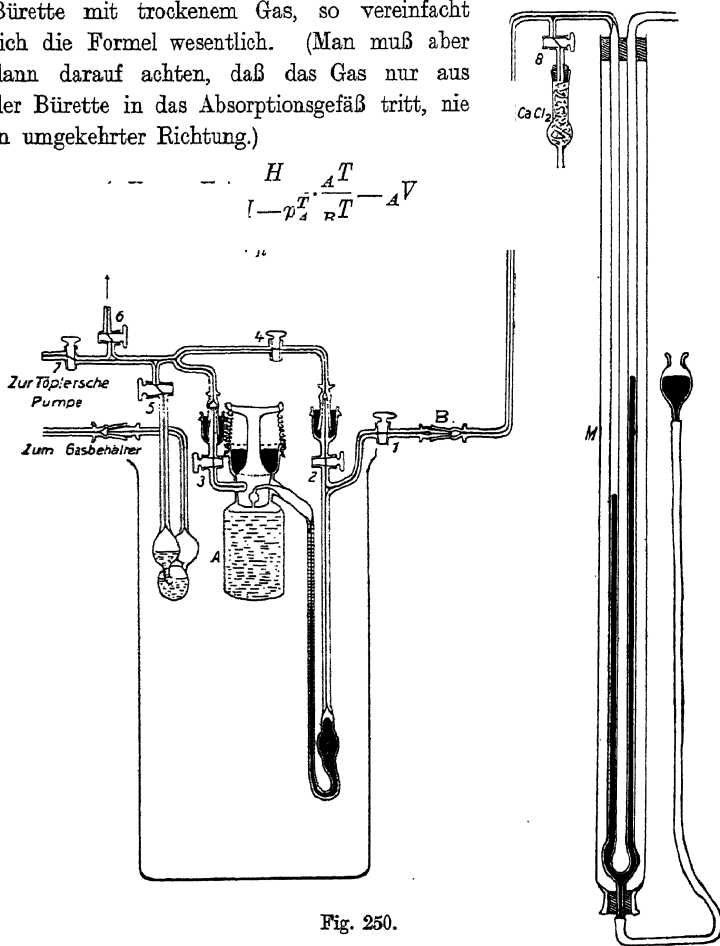



Fig. 250.

Messung kleiner Gaslöslichkeiten

Um nach dieser Methode die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, muß man die Meßröhre und das Absorptionsgefäß sachgemäß wählen. Bei Gasen, die nur wenig absorbiert werden, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, wird man ein schmales Meßrohr und ein großes Absorptionsgefäß nehmen, bei Kohlendioxyd, Stickoxydul und ähnlichen Gasen um-

gekehrt. Die Löslichkeit der ersteren ist rund 0,3, die der letzteren annähernd 3.

Die Fehler der Messung werden wesentlich durch den Dampfdruck des Lösungsmittels bedingt und können bei sauberem Arbeiten unter ein Prozent der Löslichkeit herabgedrückt werden[1]).

Das eben beschriebene Verfahren erfordert relativ große Mengen von Flüssigkeit, besonders bei schwerlöslichen Gasen. Erheblich weniger verlangt bei gleicher Genauigkeit die folgende Anordnung[2]).

Das Absorptionsgefäß A (Fig. 250) von etwa 25 cm³ Fassungsraum trägt einerseits ein U-förmiges Kapillarrohr 2, welches mit einer Millimeterteilung von 20 cm Länge versehen ist und das Gasmeßrohr bildet. Ein zweites, um 120° gegen das erste versetztes Kapillarrohr 3 dient zur Einführung des Gases vom Vorratsgefäß her. Rechts an 2 schließt sich das Manometer an. Der Stöpsel des Gefäßes A enthält zwei Durchlässe (Fig. 251), einen horizontalen, dessen Enden um 120° voneinander abstehen, und einen vertikalen, mit einer kleinen kugelförmigen Erweiterung zum Schutz gegen Spritzen beim Schütteln. Diese Einrichtung erlaubt, entweder 3 oder 2 mit dem Gefäß oder 3 mit 2 zu verbinden, *ohne daß dabei eine der anderen Verbindungen passiert wird*, was wesentlich ist. Der ganze Apparat steht in einem durchsichtigen Thermostaten. Vor Beginn der Messung ist das Volum von A, der Bohrungen und des Rohres 2 genau zu ermitteln — durch Auswägen oder durch Komprimieren einer abgemessenen Gasmenge. Man füllt dann in A durch den Hahn C aus einem Vorratskolben das Gefäß fast voll mit möglichst gasfreiem Lösungsmittel, evakuiert es dann zur völligen Entgasung und läßt dann Gas durch 3 in 2 eintreten. Nachdem dort die Menge festgestellt ist, läßt man es nach A eintreten und wiederholt eventuell dieses Verfahren so oft als nötig. Die Auflösung kann in A durch leichtes Schütteln — was selbst bei Glycerin sich als ausreichend erwiesen hat — oder durch einen von außen betätigten magnetischen Rührer

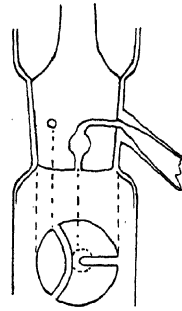



Fig. 251. Dreiweghahn für beliebige Verbindungsfolge

[1]) Vgl. Just, Z. physikal. Ch. **37**, 342. 1901, wo auch ältere Literatur; Skirrow, ebenda **41**, 139. 1902; Geffcken l. c.; Christoff, Z. physikal. Ch. **53**, 321. 1905; Rex, ebenda **55**, 355. 1906; L. Winkler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3609. 1891; C. Müller, Z. physikal. Ch. **81**, 483. 1913; v. Hammel, ebenda **90**, 121. 1915; Manchot, Z. anorg. Ch. **141**, 38. 1924.

[2]) Drucker u. Moles, Z. physikal. Ch. **75**, 405. 1910. Daselbst ausführliche Beschreibung des Arbeitsverfahrens.

nach KUENEN (vgl. S. 302) beschleunigt werden; sie erfordert je nach Zähigkeit des Lösungsmittels und Diffusionsgeschwindigkeit des Gases eine halbe Stunde bis einen Tag.

Wenn bei der Auflösung merkliche Volumänderungen auftreten, so sind diese gesondert zu bestimmen. Hierfür eignet sich das ÅNGSTRÖMsche Absorptionsdilatometer[1]) (Fig. 252). Die beiden kapillaren Schenkel tragen Teilungen. Nach Auswägen des Fassungsvermögens wird die Flüssigkeit eingefüllt, ihr Stand abgelesen und dann durch den linken Ansatz eine abgemessene Gasmenge eingeführt. Wenn diese ganz gelöst ist (Schütteln), liest man wieder das Volumen ab. Erforderlich ist sehr große Temperaturkonstanz, auf weniger als 0,01°.

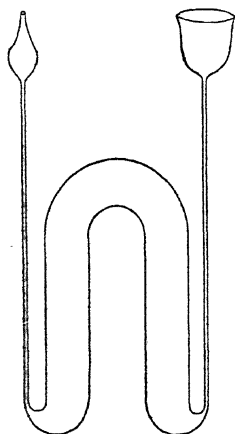



Fig. 252. Absorptionsdilatometer

Unter Umständen, jedenfalls bei hohen Gasdrucken, ist bei der Berechnung des Druckes die durch die Auflösung verursachte Dampfdruckerniedrigung in Betracht zu ziehen[2]) (vgl. Kap. 12).

Reine Gase. Sauerstoff. Das reinste Produkt erhält man durch Erhitzen von grobkörnigem Kaliumpermanganat und Leiten durch Asbestwolle (gegen Staub) und festes Ätzalkali (gegen organische Oxydationsprodukte). Es ist ratsam, das Entwicklerrohr und den Rezipienten vorher auszupumpen. Elektrolytisch entwickelter Sauerstoff enthält meist Wasserstoff (vgl. Knallgasvoltameter, Kap. 18), der über Platinasbest verbrannt werden kann. Weitgehend schützt gegen diese Verunreinigung die Anordnung von GAEDE[3]) (Fig. 253), bei welcher an der zu A parallel gelegten Nebenanode C, welcher ein Widerstand vorgeschaltet ist, ein schwacher Sauerstoffstrom entwickelt wird.

Fig. 253. Gasentwickler mit Spülelektrode

Falls etwas erhöhter Druck erwünscht ist (Gaselek-

[1]) Vgl. RITZEL, Z. physikal. Ch. 60, 319. 1907.

[2]) Berechnungen über den Betrag dieses Einflusses bei: DRUCKER, Handb. d. Physik von GEIGER u. SCHEEL, Bd. X, 428; VAN LAAR, Z. physikal. Ch. (A) 145, 207. 1929.

[3]) Ann. Physik (4) 41, 289. 1913. Vgl. auch NIESE, Physikal. Z. 24, 12. 1923; dazu A. MÜLLER, Physikal. Z. 27, 778. 1926.

troden), so verwendet man einen hohen Standzylinder. Der Apparat nimmt dann die Gestalt der Fig. 253 an. In das mit seitlichem Ablaßhahn versehene innere Glockenrohr ist oben dicht ein Glasrohr eingekittet, welches unten, an eingeschmolzenem Platindraht befestigt, eine spiralförmige Nickelblechelektrode *A* trägt. Es dient in diesem Falle als Anode. Eine zweite Nickelblechelektrode *B* liegt im äußeren Raume, unter ihr ein Nickeldrahtring *C*, die Hilfsanode. In deren Zuführungsrohr ist ein dünner Widerstandsdraht (etwa 30 Ohm) eingelegt. *C* und *A* werden parallel geschaltet, das Ganze mit konzentrierter Kalilauge gefüllt und der Deckel *D* nicht luftdicht aufgesetzt. Da der Strom sich selbsttätig bei *A* abstellt, kann man den Apparat dauernd unter Spannung (10—20 Volt) stehen lassen.

Sauerstoff aus Kaliumchlorat leitet man zwecks Entfernung von Chlor und Chloroxyden über auf Rotglut erhitztes Silber, dann durch die üblichen Reinigungsmittel KOH, H_2SO_4 (Morley, Stas). Bombensauerstoff kann außer Edelgasen und Wasser H_2, N_2 und CO_2 enthalten.

Wasserstoff erhält man aus reinem[1]) Aluminium und Wasser, das mit etwas Quecksilberchlorid versetzt ist; die Geschwindigkeit läßt sich durch Temperaturregulierung auf dem Wasserbade einstellen. Bei frischer Füllung entwickelt er sich zunächst sehr langsam. Solcher Wasserstoff braucht meist nur getrocknet zu werden. Elektrisch entwickelt man das Gas wie Sauerstoff, am besten in dem Apparate Fig. 253 bei umgekehrter Schaltung, die letzten Sauerstoffspuren werden entfernt, wenn man das Gas durch Pyrogallol[2]) oder über glühendes Kupfer oder Platinasbest leitet. Nach Lewis eignet sich auch ein in einem Rohr axial befestigter glühender Platin- oder Wolframdraht. Soll der Wasserstoff ganz besonders rein sein, so absorbiert man ihn in ausgeglühtem Palladium und setzt ihn durch Erwärmen nach Bedarf in Freiheit. 1 g Palladium vermag etwa 100 cm^3 Wasserstoff von Atmosphärendruck aufzunehmen.

Eine auf der Wirkung von erhitztem Kaliummetall beruhende Anordnung ist nach Gehlhoff[3]) imstande, die letzten Reste von Sauerstoff und Stickstoff aus Wasserstoff zu entfernen.

---

[1]) Unreines Metall entwickelt Verbindungen von Silicium, Arsen und Phosphor, die durch Permanganat (konzentrierte Lösung) zu entfernen sind.

[2]) Kali: Pyrogallol : Wasser = 1 : 1 : 4. Das Waschen von Gasen wird außerordentlich begünstigt, wenn man sie in ganz feinen Blasen eintreten läßt. Das ist mittels Filterkerzen (Porzellanmanufaktur Berlin) erreichbar, jedoch nur in alkalischen Waschmitteln (Kautsky u. Thiele, s. Anm. 1 auf S. 344.

[3]) Verh. Dtsch. physikal. Ges. 13, 271. 1911.

Stickstoff aus Bomben muß von Sauerstoff (mittels Hydrosulfit[1])) und Kohlendioxyd befreit werden. Das in ihm zurückbleibende Argon wird in den meisten Fällen nicht stören.

Fig. 254. Gas-Waschrohr mit Regeneration

Um reinen Stickstoff zu gewinnen, läßt man[2]) auf Kupferdrehspäne oder mit Platin behandelte Eisenspäne Salpetersäure tropfen (Dichte 1,2) und leitet das entwickelte Stickoxyd durch wässeriges Ammoniak (von maximal 0,92 Dichte), dann über eine Kupferdrahtnetzrolle, die in Hartglasrohr stark erhitzt wird. Dann wird der Ammoniaküberschuß mittels verdünnter Schwefelsäure entfernt und das Gas über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Statt Stickoxyd kann man auch aus Ammonnitrat entwickeltes Stickoxydul verwenden, muß aber dieses zur Vermeidung von Explosionsgefahr vor der Beladung mit Ammoniak erst über glühenden Platinasbest leiten.

Einfacher und meist genügend ist die Entwicklung aus Ammonnitrat (aus $KNO_2 + (NH_4)_2SO_4$) in wässeriger Lösung bei etwa 100°. Das Gas ist mittels Ferrosulfatlösung und Kali zu reinigen und durch Schwefelsäure eventuell Phosphorsäure zu trocknen.

van Brunt[3]) hat die Anordnung Fig. 254 angegeben. In *B* befinden sich Kupferspäne, in *A* eine Lösung von Cuproammoncarbonat. Ein seitlich eintretender, wenn nötig CO_2-freier Luftstrom — von geringem Überdrucke — steigt von *C* aus auf und nimmt dabei die Lösung tropfenweise mit, wobei der Sauerstoff absorbiert wird. Die Lösung regeneriert sich auf dem metallischen Kupfer, der Stickstoff tritt bei *N* aus und wird mittels Schwefelsäure getrocknet.

Stickoxydul entwickelt man aus reinem Ammonnitrat, das mit dem doppelten Gewichte Glycerin unter Zusatz von ein wenig konzentrierter

[1]) W. Kautsky u. H. Thiele, Z. anorg. Ch. **152**, 343. 1926.

[2]) Baxter u. Hickley, Ref. Z. anal. Ch. **44**, 556. 1905.

[3]) J. Am. chem. Soc. **36**, 1448. 1914; Ref. Mech.-Ztg. **1915**, 159. Statt Kupfer und Cuprosalz dürfte auch reines Eisen und Ferrosalz brauchbar sein. Die Anordnung soll sich auch für andere Zwecke eignen.

Schwefelsäure vermischt und auf etwa 160° erwärmt ist. Es wird mittels Alkali und Schwefelsäure gereinigt[1]).

Sehr gut eignet sich das Verfahren von GUYE und BOGDAN[2]), konzentrierte Natriumnitritlösung in Lösung von Hydroxylaminsulfat oder -chlorid einzutropfen.

QUARTAROLI[3]) empfiehlt Entwicklung aus wasserfreier Ameisensäure und Kaliumnitrat bei 40°.

Stickoxyd wird durch Eintropfen von Salpetersäure auf Eisen oder Ferrosalze dargestellt, dabei kann jedoch etwas Stickoxydul und sogar Stickstoff entstehen[4]). Es kann auch durch Einwirkung von Quecksilber auf Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden, ist aber dann nicht völlig frei von Oxydul und höheren Oxyden. Sehr zu empfehlen ist die Entwicklung durch Zerfall der salpetrigen Säure[5]). Man läßt konzentrierte Schwefelsäure langsam in sechsprozentige Natriumnitritlösung einfließen, trocknet das Gas und reinigt es durch Kondensation und Destillation.

Gleichfalls sehr reines Gas erhält man nach WINKLER[6]) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf salpetrige Säure.

Stickoxydul und Stickoxyd sind aus sauerstofffreien Apparaten zu entwickeln (siehe unten „Gasentwickler") und mit H_2SO_4 zu waschen.

Ammoniak ist in Bomben käuflich. Es kann die Bestandteile der Luft enthalten. Im Laboratorium kann es aus seiner konzentrierten Lösung durch Kochen mit oder ohne Zusatz von Kalk oder Alkalien entwickelt werden, enthält dann aber Wasserdampf. Ammonsalze, am besten Carbonat, entwickeln mit Kalk beim Erwärmen einen gleichmäßigen reinen Gasstrom; man sorge, daß das Gemisch nicht zu feinpulvrig sei, und mische groben Sand oder ähnliche Auflockerungsmittel bei. Getrocknet wird das Gas über festem Ätzkali.

Muß das Gas besonders rein sein, so absorbiere man es in trockenem Chlorsilber und entwickle es aus diesem durch Erwärmen. Organische Amine zerstört man vor dem Absorbieren durch Leiten über glühenden Kalk; dabei entsteht etwas Stickstoff und Wasserstoff.

Kohlendioxyd. Das flüssige Kohlendioxyd in Bomben enthält Wasser und die Bestandteile der Luft. Reines Gas erhält man durch Erhitzen

[1]) MAI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3805. 1901.
[2]) J. Chim. physique 3,, 537. 1905.
[3]) Gazz. 41, II 53. 1911.
[4]) R. WH. GRAY, J. chem. Soc. London 87, 1601. 1905.
[5]) GUYE u. DAVILA, Mém. Soc. Physique Genève 35, 627. 1908.
[6]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1408. 1901.

von Natriumbicarbonat in einem Rohr, aus dem die Luft vertrieben ist. Ein Gemisch von einem Teil dieses Salzes mit drei Teilen Kaliumbichromat entwickelt bei vorsichtigem Erhitzen zur Schmelzung — in Hartglas — einen gleichmäßigen Strom reinen Kohlendioxydes (TRAVERS-ESTREICHER, Exp. Unters. von Gasen).

Die Entwicklung aus Marmor und Salzsäure genügt sehr oft. Zu entfernen sind Sauerstoff, Wasser und die mitgerissene Salzsäure. Siehe auch BRADLEY und HALE[1]).

Kohlenoxyd wird entweder aus Oxalsäure und Schwefelsäure entwickelt und ist dann von Kohlendioxyd zu befreien, oder aus Natriumformiat und dem acht- bis zehnfachen Gewicht sechsundzwanzigprozentiger Schwefelsäure. Es ist über feuchtes Kali und durch konzentrierte Schwefelsäure zu leiten.

Chlor wird aus carbonatfreiem, wenn nötig vorher mit Salpetersäure ausgekochtem und gewaschenem Braunstein und Salzsäure entwickelt und mittels entwässerten Kupfersulfates getrocknet. Kupfersulfat absorbiert Wasser ziemlich langsam, wenn auch sehr weitgehend; man lasse daher den Strom nicht zu schnell gehen und sorge für genügend innige Berührung mit dem Gase. Die Apparate dürfen nicht mit Kautschuk oder Kork verbunden werden.

Über elektrolytische Entwicklung aus geschmolzenem Chlorsilber vgl. MELLOR und RUSSELL[2]).

Chlor aus Bomben ist von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff zu befreien. Nach MOSER[3]) reinigt man es am besten mittels nochmaliger Kondensation in Kohlensäureschnee, es ist dann nur noch CO_2 und Wasser zu entfernen. (Glashähne sind mit Paraffin oder den auf S. 258, Anm. 3 erwähnten Mitteln zu schmieren.)

Chlorwasserstoff. Geschmolzenes Chlornatrium wird in einem Hartglaskolben erhitzt und durch langsam zutropfende konzentrierte Schwefelsäure zersetzt. Sind die beiden Stoffe rein und pumpt man vor Beginn der Entwicklung die Luft weg, so braucht das Gas nur getrocknet zu werden. Sehr reines Gas erhält man aus $SiCl_4$ und Wasser[4]).

Schwefeldioxyd ist flüssig in Bomben oder starken Glasflaschen (BECKMANN) käuflich. Es ist nach Trocknung für die meisten Zwecke verwendbar. Anderenfalls wird es kondensiert und rektifiziert. Man kann

[1]) J. Am. chem. Soc. 30, 1090. 1908.

[2]) J. chem. Soc. London 81, 1272. 1902.

[3]) Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, F. ENKE 1920.

[4]) GRAY u. BURT, J. chem. Soc. London 95, 1633. 1909.

es auch aus der käuflichen Sulfitlauge durch Kochen oder Zutropfen von Schwefelsäure gewinnen. Zu entfernen ist CO_2.

Schwefelwasserstoff wird, wenn die Reinheit des aus Schwefeleisen entwickelten Gases nicht genügt, aus einem Gemisch von Chlormagnesium und Calciumsulfid durch Auftropfen von Wasser entwickelt und über Phosphorpentoxyd getrocknet (TRAVERS-ESTREICHER).

Argon wird aus Luft gewonnen, indem man nach Entfernung von Kohlendioxyd und Sauerstoff den Stickstoff in glühendem Kalkmagnesiumgemisch oder in Calciumcarbid[1]) absorbiert.

Auch die Kaliumzelle von GEHLHOFF (vgl. S. 343) eignet sich zur Gewinnung oder Reinigung des Luftargons.

Sehr reines Äthylen erhält man durch Auftropfen von reinem Alkohol auf zu 200° erhitzte Phosphorsäure (H_3PO_4). Dabei als einzige Verunreinigung neben etwas Sauerstoff auftretende kleine Mengen von öligen Stoffen werden durch Kondensation in einem in Eis und Salz stark gekühlten Rohr entfernt[2]).

Methan gewinnt man am besten nach SABATIER[3]) durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Äthan entwickelt man durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumacetat (vgl. TRAVERS-ESTREICHER). Es wird gereinigt[4]) mittels rauchender Schwefelsäure, sodann alkalischer Hydrosulfitlösung und festem Ätzkali, zuletzt getrocknet.

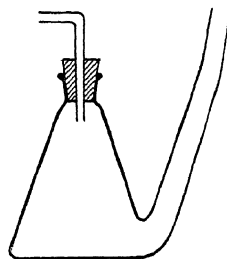



Fig. 255. Gasentwicklung fest-flüssig

Acetylen aus Calciumcarbid und Wasser muß von seiner Hauptverunreinigung, dem Phosphorwasserstoff, mittels Silbernitratlösung befreit werden. Die Entfernung der zahlreichen anderen Verunreinigungen geringen Betrages wird meist nicht nötig sein; sie kann nur durch Kondensieren und Rektifizieren bewirkt werden.

Zur Entwicklung benutzt man eine Radfahrlaterne oder einen Kolben der Fig. 255. Man füllt diesen mit Wasser zu $^3/_4$ und wirft nach Bedarf Carbid durch das Ansatzrohr ein.

Gasentwickler. Da es in vielen Fällen wesentlich ist, vor Beginn der Entwicklung die Luft aus dem Generator zu entfernen, so empfiehlt sich

[1]) F. FISCHER, Z. Elektrochem. **13**, 107. 1907; **43**, 1435. 1910. Die Edelgase werden jetzt auch im Handel geliefert; z. B. von der GESELLSCH. F. LINDES EISMASCHINEN.

[2]) NEWTH, Chem. Ztrblt. **1901**, II, 177.

[3]) „Die Katalyse in der organ. Chemie". Leipzig, AKAD. VERLAGSGESELLSCH., 1925.

[4]) KUENAN, Phil. Mag. **40**, 177. 1895.

der Gebrauch der beistehend gezeichneten Apparate. Der eine[1]) (Fig. 257) eignet sich für zwei Flüssigkeiten. Man bringt die eine in den Behälter *A*, die andere in den Trichter *B*, evakuiert durch *e*, öffnet dann den Hahn *b*, läßt ein wenig Gas entwickeln, schließt *b*, pumpt wieder aus und so fort. Ist die Luft entfernt, so schmilzt man bei *e* ab. Apparat Fig. 256 dient für Entwicklung durch Erwärmen und wird analog behandelt. Man füllt von *B* aus ein, kehrt den Apparat um, schmilzt bei *B* zu und kann dann durch *e* auspumpen.

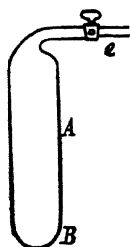
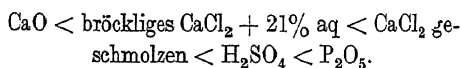



Fig. 256. Gasentwicklung durch Erwärmen

Trocknen. Das Trocknen von ruhenden oder strömenden Gasmassen ist unter Umständen keine ganz leichte Aufgabe; noch schwieriger ist oft das Trockenhalten nach erfolgter Trocknung. Für Gase dienen meist Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Die Wirkung hängt von der Aufnahmefähigkeit des Trockenmittels, also seinem Wasserdampfdrucke in feuchtem Zustande, und der Aufnahmegeschwindigkeit ab. Zur Orientierung in praktischen Fällen möge folgende Wirksamkeitsreihe[2]) dienen:

$$CaO < \text{bröckliges } CaCl_2 + 21\% \text{ aq} < CaCl_2 \text{ geschmolzen} < H_2SO_4 < P_2O_5.$$

Ferner hat MÜLLER-ERZBACH[3]) gefunden:

$$KOH, 2{,}2 > CaCl_2, 3 \qquad KOH, 3{,}5 > NaOH, 1{,}8$$
$$P_2O_5 > KOH, 2{,}6 \qquad H_2SO_4 > Na_2SO_4$$
$$NaOH, 34 > CaCl, 9$$
$$H_2SO_4 > Na_2HPO_4.$$

Nach STAS ist

$$H_2SO_4 > AgNO_3 \text{ krist.},$$
$$AgNO_3 \text{ geschmolzen} = H_2SO_4.$$

Fig. 257. Gasentwicklung flüssig-flüssig

BAXTER und WARREN[4]) geben an, daß Luft bei 25° über folgenden Stoffen getrocknet pro Liter g Gramm H_2O enthält:

$$CaBr_2 \ g = 0{,}0002, \quad ZnBr_2 \ g = 0{,}0011, \quad ZnCl_2 \ g = 0{,}0008,$$
$$CaCl_2 \ g = 0{,}0021, \quad H_2SO_4 \ g = 0{,}000003.$$

[1]) GUYE u. BOGDAN, J. Chim. physique 3, 537. 1906.

[2]) FRESENIUS, Z. anal. Ch. 4, 177. 1865; ferner LASPEYRES, J. pr. Ch. (2) 11, 26. 1875.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 1093. 1881. Die Zahlen bedeuten Prozent Wassergehalt.

[4]) J. Am. chem. Soc. 33, 340. 1911.

Sehr kräftige Wirkung soll nach JOHNSON[1]) aus dem Hydrat durch schwaches Glühen gewonnene Tonerde haben.

Chlorcalcium wirkt noch bei einem Wassergehalte von über 20%, also etwa als Dihydrat, fast ebenso stark wie geschmolzen, doch hat die Temperatur bei ihm großen Einfluß. Der Dampfdruck[2]) beträgt bei etwa 26% Wassergehalt 1,55 mm Hg bei 20°, von — 2° bis + 30° gilt mit genügender Genauigkeit die Formel $\log p = 0{,}190 + 0{,}0360\,(t° - 20°)$ in dekadischen Logarithmen.

1 l Luft, die an dieses Chlorcalcium bei 0° nichts mehr abgibt, kann also noch $\frac{18 \cdot 1000 \cdot 0{,}29}{22{,}4 \cdot 760} = 0{,}31$ mg Wasser

Reine Schwefelsäure ($d_4^{18} = 1{,}838$) trocknet noch kräftiger als wasserfreies Chlorcalcium, wenn auch nicht viel schneller. Bei langsamem Durchleiten läßt sie in 100 l Luft etwa $^1/_4$ mg Wasser zurück[3]). Oberhalb 30° arbeitet sie merklich schlechter als bei Zimmertemperatur; der Unterschied kann schon bei gewöhnlichen Fällen von einigem Belang sein (DIBBITS l. c.). Das stärkste bekannte Trockenmittel ist Phosphorpentoxyd. Es läßt in 10000 l Luft bei vorsichtigem Durchleiten nicht mehr als $^1/_4$ mg Wasser zurück[4]). Soll aber dieser Effekt erzielt werden, so muß das Präparat besonders sorgfältig dargestellt werden. Wenn Umsublimieren[5]) nicht genügt, muß es synthetisch aus Phosphor und Sauerstoff im Versuchsgefäße dargestellt werden (BAKER). Besteht ein Anlaß, saure Trockenmittel zu vermeiden, z. B. bei Ammoniak, so kann man das sehr intensive dem P_2O_5 gleichwertige Trockenmittel verwenden, das durch Mischen von Salpeter mit dem doppelten Gewichte feinen Kupferpulvers und Erhitzen im Eisenschiffchen auf Rotglut entsteht (STAS). Jod trocknet man über Calciumnitrat (STAS), Chlor über Kupfersulfat.

Eine sehr intensive Trocknung erzielt man durch Kälte. Chlorcalcium-Eis (— 50°) als Bad reduziert den Wasserdampfdruck auf 0,034, Kochsalz-Eis (— 20°) auf 0,70 mm Hg. Mittels rechnerischer Extrapolation[6]) berechnet er sich für Kohlendioxyd-Äther (— 80°) auf 0,0004 mg Hg, also kleiner als über reiner Schwefelsäure von Zimmertemperatur (0,0021
Flüssige Luft ist Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur

[1]) J. Am. chem. Soc. 34, 340. 1912.
[2]) DIBBITS, Z. anal. Ch. 15, 160. 1876.
[3]) DIBBITS, Z. anal. Ch. 15, 160. 1876.
[4]) MORLEY, Z. anal. Ch. 24, 535. 1885; 27, 1. 1888.
[5]) JOHNSON, Z. physikal. Ch. 61, 460. 1908.
[6]) SCHEEL, Verh. Dtsch. physikal. Ges. 7, 301. 1905.
[7]) MORLEY, vgl. SCHEEL.

weit überlegen. Die Wirkung der Kälte wird durch Gegenwart von Adsorptionsmitteln (Kohle, geglühte Tonerde usw.) stark begünstigt.

Die Trocknungsgeschwindigkeit der festen Mittel hängt von Oberflächenerscheinungen ab; $CaCl_2$ und P_2O_5 nehmen die ersten Wasserspuren nur langsam an, man kann daher oft mit dem bröckligen Chlorcalcium bessere Wirkung erzielen als mit geschmolzenem.

Zum Erzielen weitgehender Trocknung brauchen Trockenröhren, wenn die Gase mit mäßiger Geschwindigkeit strömen, nicht sehr lang zu sein, ein halbes Meter reicht meistens völlig aus. Kautschukschläuche sollen wenn möglich vermieden werden, selbst dickwandige. Den Eintritt von Feuchtigkeit durch sie kann man durch dichtes Umwickeln mit Metallfolie sehr vermindern (STAS).

Eine getrocknete Gasmasse kann, selbst wenn sie dicht abgeschlossen ist, wieder feucht werden, wenn die Wand adsorbiertes Wasser enthält. Solche Häute sind unter Umständen sehr hartnäckig, je dünner, um so mehr[1]). Um sie unmerkbar zu machen, kann monate- oder jahrelange Trocknung mit P_2O_5 nötig sein (BAKER), doch sind die Fälle, wo so geringe Spuren stören können, ungewöhnlich. Die Dicke der Haut variiert je nach dem Wandmaterial. Metalle nehmen nur wenig auf und lassen sich meist auch ausglühen, Glas, wenn es nicht mit Wasser ausgelaugt oder gedämpft ist, erheblich mehr, und zwar gutes Hartglas weniger als weiches[2]). Bei hartem Glase ist die Haut bei gleicher Behandlung sehr konstant (STAS, MARIGNAC). Siegellack, Schellack, Firnis nehmen sehr viel Wasser an[3]).

Nach v. PIRANI[4]) kann die Gashaut von Glas durch von einem Glühdraht ausgehende Elektronen und Spülen mit Quecksilberdampf entfernt werden.

Um einen Gasstrom mit Wasserdampf von bestimmtem Drucke zu beladen, leitet man ihn über ein Hydrat von bekanntem Dampfdrucke oder durch passend verdünnte Schwefelsäure. Der Wasserdampfdruck über diesem Gemisch beträgt[5]) p mm Hg für g Gewichtsprozente H_2SO_4 bei $t°$.

---

[1]) Vgl. etwa SCHEEL u. HEUSE, Verh. Dtsch. physikal. Ges. 6, 785. 1908; DRUCKER u. ULLMANN, Z. physikal. Ch. 74, 567. 1910; DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, ebenda 90, 541. 1915; FREUNDLICH, Kapillarchemie, 4. Aufl. 1930.

[2]) Quantitative Angaben über verschiedene Glassorten bei GUICHARD, C. r. 152, 876; Ref. Mech.-Ztg. 1901, 96.

[3]) IHMORI, Wied. Ann. 31, 1006. 1887. Über Glas vgl. MYLIUS, Z. anorg. Ch. 55, 101 u. 233. 1907.

[4]) Z. Physik 9, 327. 1922.

[5]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Daselbst weitere Angaben. Bei höherer Temperatur darf kein reduzierendes Gas verwendet werden. Vgl. ferner OBERMILLER, Z. physikal. Ch. 109, 145. 1924.

$t = 20°$		$g = 24{,}25$	
g	p	t	p
24,3	14,48	8,5	6,83
33,1	12,32	13,0	9,23
37,7	10,83	14,8	10,35
43,8	8,49	16,4	11,42
52,1	5,79	20,3	14,64
57,7	3,73	24,5	18,90
64,5	2,24	29,2	24,97
73,1	0,85	39,0	43,28
84,5	0,15	48,0	69,21
		50,0	79,59

Flüssigkeiten trocknet man je nach ihrem chemischen Verhalten über $CuSO_4$, $CaCl_2$, K_2CO_3, KOH, $Ca(OH)_2$, Na_2SO_4, $ZnCl_2$ oder P_2O_5. Sehr intensiv trocknen metallisches Natrium als Draht, Magnesiumdraht[1]) und besonders Calcium[2]) in Spänen.

Man kann auch in der beschriebenen Weise getrocknete Gase durchleiten. Aufbewahrt werden getrocknete Flüssigkeiten am besten in zugeschmolzenen Röhren, da sie sehr schnell Wasser aufnehmen; sogar Stoffe wie Benzol sind deutlich hygroskopisch. Solche Wasserspuren können besonders bei Geschwindigkeitsmessungen sehr erheblich stören[3]); umgekehrt ist es möglich, durch solche Messungen Spuren von Wasser zu bestimmen.

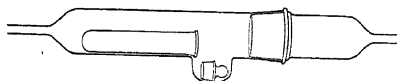



Fig. 258. Trocknungsrohr für feste Stoffe.

Feste Stoffe trocknet man fein zerrieben durch Überleiten getrockneter Gase, am besten Stickstoff, unter Erwärmen oder unter Schmelzen. Ein für kleine Mengen sehr brauchbarer Apparat ist von RICHARDS[4]) angegeben worden (in Fig. 258 von oben gesehen).

Die Substanz kommt in das Schiffchen, ein Wägeglas nach rechts, dessen Stopfen in die Beule. Man leitet trocknes Gas durch, erhitzt, läßt nach Abkühlen das Schiffchen ins Wägeglas, darauf den Stopfen gleiten,

[1]) N. BJERRUM u. L. ZECHMEISTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 894. 1923; H. H. WILLARD u. G. F. SMITH, J. Am. chem. Soc. **44**, 2255. 1922.

[2]) R. W. WINKLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3612. 1905. Zu beziehen von den ELEKTROCHEM. WERKE in Bitterfeld. Weitere Angaben in Kap. 19.

[3]) H. GOLDSCHMIDT, Intern. Kongr. Rom 1906, VI, 159. 1906; H. v. HALBAN, Z. physikal. Ch. **67**, 138. 1909; vgl. auch Kap. 19.

[4]) Z. anorg. Ch. **16**, 178. 1898. Er kann auch aus Quarz angefertigt und direkt mit Heizband bewickelt werden. RICHARDS u. WILLARD (Carnegie Publ. Nr. 125).

trennt den Schliff und nimmt das Glas heraus. Der Apparat kann auch für andere Zwecke als zum Trocknen dienen.

Die Herstellung gasfreier Flüssigkeiten ist eine nicht ganz leichte Arbeit. Man verbindet den Kochkolben *K* (Fig. 259) durch einen dickwandigen Gummischlauch mit übergeschobenem Schraubenquetschhahn unter Zwischenschaltung eines Rückflußkühlers mit einer Wasserluftpumpe und kocht unter vermindertem Drucke so lange aus, bis sich beim Schütteln das metallische Klappern hören läßt, welches für gasfreie Flüssigkeiten charakteristisch ist. Alsdann wird der Hahn geschlossen, der Kühler abgelöst und an seine Stelle das zu füllende Absorptionsgefäß gebracht. Nachdem dieses so vollständig wie möglich leer gepumpt ist, wird der Hahn zum Kochkolben geöffnet und die Flüssigkeit durch Höherstellen oder schwaches Erwärmen des Kolbens in das Absorptionsgefäß getrieben, worauf dieses verschlossen wird.

K

Fig. 259. Auskochen von Flüssigkeiten.

Bei Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, müssen Gummischlauch und Quetschhahn durch Schliff und Glashahn ersetzt werden, was verschiedene Unbequemlichkeiten zur Folge hat. Man kann sich häufig dadurch helfen, daß man ein aufrechtes zylindrisches Siedegefäß *A* (Fig. 260) anwendet, welches mittels des Schliffes *a* mit dem Rückflußkühler (*B*) verbunden ist. Nach dem Auskochen läßt man *A* erkalten, während die Luftpumpe in Betrieb ist. Darauf läßt man vorsichtig Luft ein, senkt gleich darauf ein Rohr, das in der in Fig. 261 angedeuteten Weise mit dem unteren Hahn des Absorptionsgefäßes verbunden ist, bis zum Boden des Siedegefäßes und füllt das Absorptionsgefäß durch Auspumpen mit der Flüssigkeit. Vermeidet man bei diesen Operationen das Schütteln des Siedegefäßes, so bleibt die aufgesogene Flüssigkeit luftfrei.

Ein anderer einfacher Apparat[1]) ist in Fig. 262 dargestellt. Der Gebrauch ist ohne weiteres verständlich; will man Kautschuk ganz vermeiden, so setzt man an das Abfüllrohr hinter den Hahn einen Schliff an.

Das heftige Stoßen der Flüssigkeit beim Auskochen kann durch Anwendung eines elektrischen Siedeerleichterers (vgl. Kap. 9) vollkommen vermieden werden.

[1]) DRUCKER u. MOLES, Z. physikal. Ch. 75, 409. 1910.

Gaslöslichkeitsbestimmung durch Analyse. In allen Fällen, wo es einfache und analytische Methoden gibt, kann man gelöste Gasmengen dadurch bestimmen, daß man mittels längeren Schüttelns oder Durchleitens die Flüssigkeit mit dem Gase sättigt und dann in einem gemessenen Teile derselben den Gehalt bestimmt. Solche Methoden sind für Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlor, Chlorwasserstoff usw. anwendbar. Soll die Sättigung unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre erfolgen, so benutzt man Gasgemenge, in welchen man den Teildruck des fraglichen Gases so klein wie man will machen kann. Allerdings ist es nicht leicht, die erforderlichen größeren Gasmengen von gleichförmiger Zusammensetzung in Betrieb zu setzen, da das anzuwendende Sperrwasser sehr leicht Änderungen im Mengenverhältnis bewirkt.

Fig. 260. Fig. 261. Auskochen und Umfüllen ohne Kautschuk

Fig. 262. Entgaser mit Abfüllrohr

Umgekehrt kann man häufig die Gasphase bequemer analysieren, und kann dann — was häufig sehr wichtig ist — den Teildruck eines flüchtigen Bestandteils über einer gegebenen Lösung bestimmen. Bei der dynamischen Methode der Mitführung durch ein indifferentes Gas macht man hierbei wieder von dem in den meisten Fällen zutreffenden Satze Gebrauch, daß der Teildruck der einzelnen Komponenten eines flüssigen Gemisches in einem indifferenten Gase gleich dem im Vakuum ist.

Wegen der möglichen Konzentrationsänderung an der Oberfläche wird man hier darauf zu achten haben, daß die Zusammensetzung der Lösung sich nicht ändert und daß das Gleichgewicht wirklich erreicht ist (vgl. S. 354).

Die Analyse des Dampfgemenges kann in mannigfacher Weise vorgenommen werden: Salzsäuredämpfe werden in Wasser geleitet und titriert durch die Leitfähigkeitszunahme gemessen[1]); Alkoholdämpfe über

[1]) Vgl. etwa GAHL, Z. physikal. Ch. 33, 178. 1900.

wässerigen Lösungen werden mit Kupferoxyd verbrannt und das Kohlendioxyd gewogen usw.[1]).

Man kann ferner die gegebene Lösung des flüchtigen Stoffes häufig einfach destillieren (indem man durch Druckänderung den Siedepunkt auf die gewünschte Temperatur bringt) und aus der Zusammensetzung des Dampfes — d. h. des Destillats — und dem Totaldruck die Teildrucke der Komponenten erfahren. Voraussetzung ist, daß die Kondensation genügend vollständig ist und daß so wenig abdestilliert wird, daß die Zusammensetzung des Rückstandes sich nicht merklich ändert. Vgl. z. B. ZAWIDZKI[2]), wo ausführliche Literatur; EBERSOLE[3]); KUENEN[4]).

Die letzte Forderung fällt weg, wenn es nicht darauf ankommt, daß der Rückstand unverändert bleibt, sondern nur Kenntnis seiner Zusammensetzung erforderlich ist. Diese ergibt sich natürlich leicht, wenn man den Dampfraum abtrennt und seinen gesamten Inhalt — eventuell nach Kondensation — analysiert, aus dessen Gesamtmenge und Zusammensetzung. Um in solchen Fällen, die besonders häufig bei der Bestimmung der Partialdrucke von Gemischen auftreten und bei denen die Analysenmethode, wie oben erwähnt, je nach dem einzelnen Falle zu wählen ist, eine hinreichend große Menge Dampf zu erhalten, schließt man an das Rückstandsgefäß A (Fig. 263) einen passenden leeren Raum B an und zwischen beide ein Doppelventil nach Fig. 163, S. 261, eventuell mit „versenktem" Hahn, vgl. Fig. 183, S. 280, oder ein anderes geeignetes Trennungsstück. Hat sich in beiden — gleich temperierten — Räumen das Gleichgewicht eingestellt, so schließt man das Ventil, kondensiert den Dampf völlig in dem kleinen

Fig. 263.
Teildruckbestimmung mit Dampfsammler

[1]) In gewissen Fällen, so bei einem Gemisch Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff (vgl. DRUCKER u. WEISSBACH, Z. physikal. Ch. 117, 232. 1925), kann man nach Wägung der Gesamtmenge des Destillates dieses in eine gewogene mit CS_2 gesättigte Wassermenge bringen, die nur den Methylalkohol löst, und dessen Menge kryoskopisch (vgl. Kap. 12) ermitteln. Dieses von NERNST stammende Prinzip ist natürlich auch auf andere Lösungsmittel anwendbar.

[2]) Z. physikal. Ch. 35, 129. 1900.

[3]) J. physical Chem. 5, 254. 1901.

[4]) „Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen", Leipzig 1906; ROSANOFF u. A., Z. physikal. Ch. 66, 349; 68, 641. 1909.

D und schmilzt diesen ab, worauf die weitere Bestimmung des Kondensates folgt[1]). Fehler können entstehen, wenn vor Herstellung der Kommunikation der Raum B kälter ist als A oder wenn einer der Dämpfe in so geringer Menge vorhanden ist, daß die Adsorption stören kann[2]). (Die zur vorherigen Evakuierung erforderlichen Leitungen sind in der Figur nicht angegeben.)

Bei einigermaßen konzentrierten Lösungen fällt der Unterschied zwischen „Lösungsmittel" und „Gelöstem" fort, auch verliert die S. 337 definierte „Löslichkeit" ihren Sinn. Man drückt die Versuchsergebnisse je nach Bedarf verschieden aus. In theoretischer Hinsicht ist häufig von Bedeutung das Verhältnis der Molenbrüche von Flüssigkeit und Dampf, also $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B}\right)$ im Dampfe zu $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B}\right)$ in der Flüssigkeit.

Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Im Falle begrenzter Löslichkeit bilden sich beim Durchschütteln zweier Flüssigkeiten stets zwei Lösungen, eine der Flüssigkeit A in B, die andere der Flüssigkeit B in A. Diese Lösungen haben bei gegebener Temperatur eine von dem Verhältnis beider Flüssigkeiten unabhängige Zusammensetzung[3]), die erst dann veränderlich wird, wenn eine der Flüssigkeiten in so geringer Menge vorhanden ist, daß sie sich vollständig in der anderen auflösen kann. Dies tritt ein, wenn das Verhältnis bei der Flüssigkeitsmengen kleiner ist als das in der gesättigten Lösung.

Die Herstellung solcher Lösungen ist leicht, da bei der Möglichkeit, zwei Flüssigkeiten durch Schütteln auf das innigste zu mischen, die gegenseitige Lösung sehr bald bis zur Sättigung gebracht werden kann. Schwieriger pflegt die Analyse zu sein, und deshalb ist es zweckmäßig, synthetisch zu verfahren, indem man zu einer gewogenen Menge der Flüssigkeit A solange von B setzt, bis eine klare Lösung erreicht ist; in entsprechender Weise bestimmt man den anderen Sättigungszustand.

Da die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von der Temperatur in hohem Maße abhängig zu sein pflegt, kann man auch so verfahren, daß man gewogene Mengen beider Flüssigkeiten in ein Rohr einschmilzt, durch passende Temperaturänderungen eine homogene Lösung erzeugt, und nun die Temperatur aufsucht, bei welcher eben Trübung eintritt (ALEXEEFF). Letztere Erscheinung läßt sich meist schärfer beobachten, als die völlige Aufhellung, namentlich dann, wenn man nephelometrisch arbeiten

[1]) Vgl. DRUCKER u. WEISSBACH, l. c.

[2]) Vgl. W. TEUBNER, Diss. Leipzig 1929, S. 23.

[3]) Bei der sog. kritischen Lösungstemperatur werden beide Lösungen in allen Beziehungen identisch.

kann. Durch die Bestimmung einer Reihe zusammengehöriger Temperaturen und Zusammensetzungen erhält man die Punkte einer entsprechenden Kurve, aus der sich die Zwischenwerte entnehmen lassen.

Über die Technik derartiger Versuche vgl. ROTHMUND[1]), wo auch ausführliche Literaturangaben, ferner GROSCHUFF[2]).

Feste Stoffe in Flüssigkeiten. Der am häufigsten untersuchte Fall ist der der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten.

Wenn die experimentellen Ergebnisse derartiger Bestimmungen Wert haben sollen, so ist es wichtig, daß das Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper, d. h. dem ungelösten festen Stoff, und der Lösung hinreichend definiert ist. Hierzu gehört in erster Linie Berücksichtigung des „Phasengesetzes", also Berücksichtigung der Anzahl der unabhängigen Bestandteile, der Anzahl der Phasen, der Temperatur und (seltener) des Druckes. Es müssen ferner die Bodenkörper selbst hinreichend charakterisiert sein, denn z. B. polymorphe Formen desselben festen Stoffes, ferner die verschiedenen Hydrate desselben Salzes, haben eine verschiedene Löslichkeit. Zu den maßgebenden Eigenschaften des Bodenkörpers gehört auch seine Korngröße, da streng genommen jeder Korngröße eines Stoffes eine andere Löslichkeit zukommt[3]).

Bei der Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten pflegt die Erreichung eines Sättigungszustandes längere Zeit zu erfordern, insbesondere, weil beim Zusammenbringen des feingepulverten festen Stoffes mit dem Lösungsmittel die feinsten Teilchen, welche die meiste Oberfläche bieten, vor den anderen aufgelöst werden, und zum Schluß, wo wegen der nahezu vollständigen Sättigung ohnedies die weitere Lösung immer langsamer erfolgt, nur gröbere Körnchen mit relativ geringer Oberfläche vorhanden sind. Auch ist der Lösungsvorgang häufig mit chemischen Veränderungen verknüpft (z. B. bei Doppelsalzen), die bisweilen nur langsam ablaufen[4]). Man

---

[1]) Z. physikal. Ch. **26**, 433. 1898 und **63**, 54. 1908.

[2]) Z. Elektrochem. 17, 349. 1911.

[3]) Vgl. OSTWALD, Z. physikal. Ch. **34**, 405. 1900; HULETT, daselbst **37**, 385. 1901; **47**, 351. 1904; v. STEINWEHR, Z. Elektrochem. **12**, 578. 1906. Solange die Oberflächenspannung γ als konstant betrachtet werden darf und die Löslichkeit nicht sehr groß ist, beträgt die Löslichkeit L_r eines Kornes vom Radius r Zentimeter im Verhältnis zu der einer ebenen Fläche bei T abs.

wo Mv das Molarvolumen des festen Stoffes bedeutet. Danach ist für $r = 10^{-3}$ cm das Verhältnis $L_r : L = 1{,}001$, bei $r = 10^{-6}$ cm würde $L_r : L = 1{,}1$ werden.

[4]) Vgl. HUDSON, Z. physikal. Ch. **50**, 273. 1905; ALLMAND, ebenda **16**, 254. 1910.

es sich daher zur Regel machen, in die fast gesättigte Lösung nochmals fein geriebenes Material zu bringen, um die Sättigung zu vollenden. Hierbei ist allerdings Vorsicht wegen des Einflusses der Korngröße erforderlich, welcher bei feinster Zerteilung am größten ist. Geht die Korngröße über 0,01 mm hinaus, so wird dieser Einfluß meist zu vernachlässigen sein (vgl. oben).

Fig. 264.
Löslichkeitsbestimmung mit Rührer

Die Maßnahmen zur Sicherung der Sättigung sind um so notwendiger, je niedriger die Temperatur ist, weil die Geschwindigkeit des Lösungs- und Sättigungsvorganges sehr schnell mit steigender Temperatur wächst, mit sinkender abnimmt[1]). Daher genügt bei Temperaturen über 40° oder 50° häufig ein relativ kurzes Bewegen im Schüttelapparate.

Fig. 265. Schüttelapparat nach

Zur Sicherheit wird man aber, wenn irgend möglich, stets den Sättigungspunkt von zwei Seiten zu erreichen suchen, ferner wird man von Zeit zu Zeit Analysen der Lösung ausführen, um aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Lösung ändert, Schlüsse auf die Entfernung vom Gleichgewicht zu ziehen[2]).

Da die Löslichkeit meist in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist, so muß während der stets längere Zeit dauernden Sättigung ein Thermostat angewendet werden. Um den Sättigungsprozeß

[1]) Oft kann man die Auflösung durch Zugeben einiger Tropfen eines zweiten Lösungsmittels beschleunigen, das mit dem anderen nicht mischbar ist, aber den festen Stoff gut löst. Es darf aber dabei keine Nebenreaktion auftreten, durch die es mit in die Lösung gebracht wird (vgl. H. v. Halban u. L. Ebert, Z. physikal. Ch. 112, 349 ff. 1924).

[2]) Vgl. Z. physikal. Ch. 14, 112. 1894; Z. Elektrochem. 6, 57 u. 141. 1899.

zu beschleunigen, muß dauernd geschüttelt oder gerührt werden. Man versieht das ruhende Gefäß mit einem Rührer, und zwar entweder einem auf- und niedergehenden, oder einem rotierenden nach Fig. 264. Im letzten Fall nimmt man die Achse geneigt, wie in Fig. 264 angedeutet ist[1]).

Im allgemeinen ist es besser, die Flaschen mit der Lösung in Bewegung zu halten.

Eine Vorrichtung, um dies zu erreichen, nebst Thermostat, ist nach Noyes[2]) beistehend in Fig. 265 dargestellt, eine andere, für kleinere Gefäße geeignete, nach Schröder[3]) in Fig. 266.

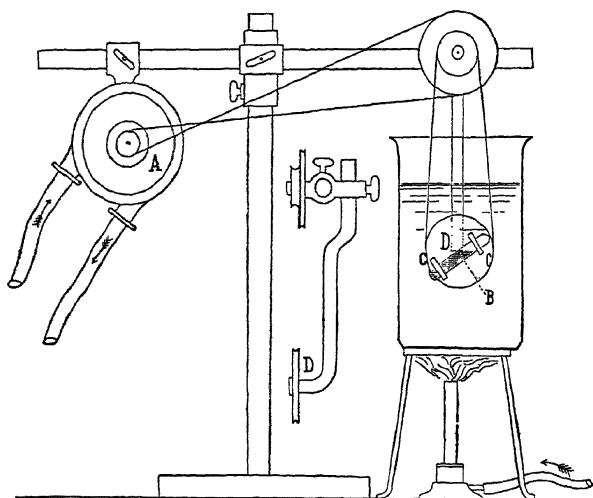



Fig. 266. Schütteln über Kopf

Bei dieser Anordnung werden die Gefäße über Kopf geschüttelt. In dieser Weise kann man auch Kolben schütteln, wenn man sie mit einem Halter (nach Fig. 267) in der durchbohrten Achse A befestigt. Alle diese Einrichtungen sind ohne weiteres verständlich. Die Gläser mit den Lösungen werden am besten zugeschmolzen. Nächstdem sind Kautschukstopfen zu verwenden, welche sicherer wasserdicht halten als eingeschliffene Glasstopfen. Sowohl Gummi- wie Glasstopfen versieht man mit einer Schutzkappe aus Gummi.

Nach erreichter Sättigung muß die Zusammensetzung der Lösung bestimmt werden. Bei schwer löslichen Stoffen kann das häufig einfach derart

[1]) Über andere Formen von rotierenden Rührern siehe Z. physikal. Ch. 17, 153. 1895.

[2]) Z. physikal. Ch. 9, 606. 1892.

[3]) Z. physikal. Ch. 11, 454. 1893.

gemacht werden, daß man von gewogenen Mengen festen Stoffes und Lösungsmittel ausgeht und durch Filtration im GOOCHschen Tiegel[1]) die Gewichtsabnahme des festen Stoffes ermittelt. Dies Verfahren ist bei höheren Temperaturen schwierig. Meist läßt man bei konstant erhaltener Temperatur absitzen, und entnimmt dem klaren Anteil mittels einer Pipette oder eines Hebers die zur Analyse erforderliche Menge, deren Gewicht bestimmt wird. Um aufgewirbelte feste Teilchen abzuhalten,

Fig. 267.

kann man die Mündung der Pipette resp. des Hebers mit Watte oder mehrfacher feinmaschiger

Platingaze umbinden oder mit einem Filtrierröhrchen versehen, das mit Watte, Asbest oder Glaswolle gefüllt ist[2]). Gelatinöse Niederschläge werden durch „Glasgewebe" filtriert, doch ist die Trennung meist unvollkommen.

Eine andere sehr praktische Anordnung[3]) zeigt Fig. 268. Der links angedeutete Heber wird in die gesättigte Lösung getaucht.

Fig. 268.
Absaugen durch Filter

Um die Pipette gleichzeitig zum Wägen der entnommenen Lösung benutzen zu können, gibt man ihr die Gestalt der Fig. 269. Bei höheren Temperaturen und bei flüchtigen Lösungsmitteln benutzt man geschlossene, vorher ausgepumpte Pipetten von der Gestalt Fig. 270. Der obere Hahn kann gespart werden, wenn der Hals der Pipette vor dem Leerpumpen jedesmal zugeschmolzen wird. Versieht man den Hals der Pipette mit einer Teilung, so kann man gleichzeitig die Dichte der

[1]) PAUL, Z. anal. Ch. 31, 541. 1892. Neuerdings werden hierfür auch die Saugtiegel mit porösem Glasboden von SCHOTT in Jena benutzt.

[2]) Durch Adsorption kann die Zusammensetzung der ersten Flüssigkeitsanteile ein wenig geändert werden, doch ist der Fehler im allgemeinen klein, läßt sich überdies durch einfache Vorrichtungen leicht vermeiden.

[3]) ROTHMUND, Z. physikal. Ch. 69, 530. 1909. Auch hier kann das Papierfilter bei hinreichend groben Teilen durch Glasfrittenscheiben (vgl. oben Anm. 1) ersetzt werden.

gesättigten Lösung bestimmen. Die Pipette muß hierbei mit einem Mantel versehen werden, durch den Wasser von Thermostatentemperatur fließt. Gegen Verdampfungsverlust von Lösungsmittel oder flüchtigen gelösten Stoffen schützt die sog. RÜTING-Pipette[1]), welche oben über den Hahn (Fig. 136) aufzusaugen und den dort übergetretenen Teil zurückzuhalten erlaubt.

Die Analyse der Lösung kann man in allen Fällen, wo man durch Verdampfen des Lösungsmittels einen gut definierten Rückstand erhält, durch die Rückstandsbestimmung ausführen. Handelt es sich um organische Stoffe in leicht

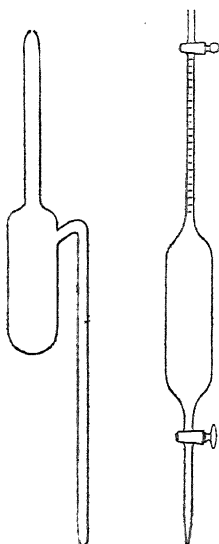



Fig. 269. Fig. 270.
Wägepipetten

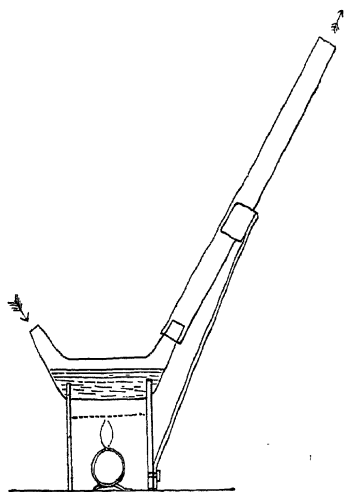



Fig. 271.
Verdampfungsente

flüchtigen Lösungsmitteln, so verdampft man in tarierten Gefäßen, am besten in weitmündigen Wägegläsern mit Stopfen, unter gelinder Erwärmung und in gutem Luftzuge, die Entfernung der letzten Anteile des Lösungsmittels ist indessen oft nur schwierig zu erreichen. Es ist ferner zu beachten, daß manche Stoffe in den Dämpfen des Lösungsmittels leichter flüchtig werden. Wässerige Lösungen von Salzen, die höhere Temperatur vertragen, werden am besten in beiderseits weit ausgezogenen Röhren aus Hartglas (Enten) von der Form, wie sie in Fig. 271 dargestellt ist, eingedampft. Da es sich gewöhnlich um eine größere Anzahl gleichartiger Analysen handelt, stellt man aus einer mit feinen Brennlöchern

[1]) JAKOWKIN, Z. physikal. Ch. 29, 626. 1899. Vgl. S. 232.

versehenen, einerseits verschlossenen messingenen Röhre und einem länglichen Kasten aus Blech mit Einlagen von Drahtnetz einen kleinen Ofen zusammen, dessen Längsseiten man mit Einschnitten für die „Enten" versieht. Diese werden einerseits mit einer lose übergeschobenen Zugröhre versehen, wodurch die Verdampfung sehr beschleunigt wird; in die Fuge zwischen der Ente und ihrem Zugrohr klemmt man ein Streifchen Filtrierpapier, um das verdichtete Wasser zu entfernen, oder wählt das Zugrohr so weit, daß das Kondensat abtropfen kann. Die Flammen werden so niedrig gehalten, daß kein Sieden eintritt. Nachdem alle sichtbare Flüssigkeit verdampft ist, erhitzt man stärker, wobei die Form der „Enten" jedem Verlust durch Verspritzen, welches fast regelmäßig eintritt, erfolgreich vorbeugt. Hat man die Enten vorher mit Wasserdampf ausgekocht, so behalten sie ihr Gewicht während des Gebrauches innerhalb einiger Zehntelmilligramme bei[1]).

Man kann auch die Ente statt über freier Flamme auf einer Lage von Magnesia erhitzen, um die Wärme gleichmäßiger zu verteilen. Mechanisch anhaftende Magnesia wird dann durch verdünnte Salzsäure, Waschen und Trocknen entfernt (STAS).

Einen etwas komplizierteren, aber sehr wirksamen Apparat beschreiben RICHARDS und FORBES[2]).

Salze, welche beim Trocknen leicht zersetzt werden, wie Chlormagnesium und andere, werden besser analytisch bestimmt; Chloride beispielsweise durch Titrieren mit Silberlösung.

Ferner lassen sich in dem vorliegenden Falle, wo es sich häufig um reine Lösungen handelt, physikalische Methoden der Analyse mit großem Vorteile anwenden. So kann man beispielsweise für eine Reihe verdünnter Lösungen des zu untersuchenden Stoffes die Beziehung zwischen Gehalt und spezifischem Gewicht an synthetisch hergestellten Lösungen ermitteln, die gesättigte Lösung durch Zusatz gewogener Wassermengen in das Gebiet jener Konzentrationen bringen und durch Bestimmung des spezifischen Gewichts derselben unter Benutzung einer aus den synthetischen Versuchen abgeleiteten Interpolationskurve den Gehalt der verdünnten und somit auch der konzentrierten Lösung ermitteln. Ein solches Verfahren wird namentlich dann empfehlenswert sein, wenn eine große Anzahl von Bestimmungen desselben Stoffes auszuführen ist.

Eine besonders elegante Gestalt gewinnt diese Methode der Gehaltsbestimmung unter Anwendung des versenkten Schwimmers (S. 239). Man

---

[1]) Über Enten aus Quarzglas vgl. ASKENASY, Z. Elektrochem. 21, 165. 1915.

[2]) Z. anorg. Ch. 55, 35. 1907.

stellt sich einen solchen von passendem spezifischem Gewicht her und eicht ihn, indem man in ein Glas eine gewogene Menge des Salzes bringt und Wasser zufügt, bis der Schwimmer schwebt. Eine Wägung des Glases gibt den entsprechenden Gehalt. Die zu untersuchende Lösung wird dann in das trockene Glas gebracht, der Schwimmer hineingetan und nun wieder Wasser zugefügt, bis das Schweben eintritt. Das Gewicht der gesamten Lösung, multipliziert mit der ein für allemal ermittelten Gehaltszahl, ergibt unmittelbar die Menge des vorhandenen Salzes. Der einzige Umstand, welcher Vorsicht erfordert, ist die Einhaltung der gleichen Temperatur auf etwa 0,05°.

Ebenso wie das spezifische Gewicht läßt sich jede andere leicht und genau meßbare Eigenschaft, die mit dem Gehalt veränderlich ist, zur Gehaltsbestimmung benutzen, z. B. Siedepunkt, Kapillarität, Brechungskoeffizient usw.

Bei sehr schwer löslichen Salzen wird insbesondere die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Nutzen sein, da sie weit geringere Salzmengen genau bestimmen läßt als die unmittelbare Analyse oder auch die Messung des spezifischen Gewichtes. Näheres im Kapitel „Elektrische Leitfähigkeit". Bei konzentrierteren Lösungen kann man auch hier derart verfahren, daß man für einen bestimmten Gehalt die Leitfähigkeit mißt und dann die gegebene Lösung soweit verdünnt, bis dieselbe Leitfähigkeit erreicht ist. Hängt man sogenannte Tauchelektroden in ein größeres Becherglas, so kann man in diesem leicht die Verdünnung bis zu der bestimmten Leitfähigkeit vornehmen. Die Rechnung bleibt dieselbe wie beim versenkten Schwimmer. Auf die Temperatur muß man gleichfalls sorgsam achtgeben, da die Leitfähigkeit sich für jeden Grad um rund 2% ändert. In vielen Fällen, wo andere Methoden versagen, kann endlich die Messung elektromotorischer Kräfte zur Analyse verwendet werden. Näheres im Kapitel „Elektromotorische Kraft".

Über refraktometrische Löslichkeitsbestimmung vgl. OSAKA[1]).

Komplizierte Fälle mit mehr als einem Salz bei VAN'T HOFF, „Bildung der ozeanischen Salzablagerungen"; E. JÄNECKE, „Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre" (1908); FEDOTIEFF[2]). Löslichkeitsbestimmung mit dem Ultramikroskop bei W. BILTZ[3]); mit dem „Nephelometer" in STAS' und RICHARDS'[4]) Atomgewichtsbestimmungen.

[1]) Chem. Ztrblt. 1909, II. 93; ferner GETMAN, Am. chem. J. 41, 344. 1909.
[2]) Z. physikal. Ch. 49, 162. 1904.
[3]) Z. physikal. Ch. 58, 288. 1907.
[4]) Z. anorg. Ch. 8, 269. 1895; Am. chem. J. 35, 510. 1906.

Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen führt man in geschlossenen Gefäßen aus, indem man für eine Reihe synthetischer Gemenge die Temperaturen bestimmt, bei denen der feste Stoff eben vollständig aufgelöst wird[1]) (vgl. S. 355).

Die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen werden meist in Salzmengen auf 100 Teile Wasser tabellarisch und graphisch dargestellt, wobei die Temperatur auf der Abszissenachse, die Löslichkeit als Ordinate aufgetragen wird. Zweckmäßiger ist oft eine der folgenden Darstellungen: Mole Salz auf 1000 g Wasser; oder Mole Salz auf 1000 cm^3 gesättigter Lösung; oder Mole Salz auf 1 Mol Wasser resp. Mole Wasser auf 1 Mol Salz; oder Mole Salz auf 1 Mol Lösung resp. Mole Lösung auf 1 Mol Salz. Je nach dem speziellen Zweck der Untersuchung wird man die eine oder die andere Darstellung vorziehen. Dabei wird man gut tun, auch Stoffe mit Kristallwasser auf den wasserfreien Zustand zu berechnen, da der Kristallwassergehalt keine fest bestimmte Eigenschaft ist, sondern mit der Temperatur und anderen Umständen vielfach veränderlich erscheint[2]).

Bestimmung von Ionenkonzentrationen durch Löslichkeitsverminderung. Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes wird durch einen Überschuß eines der Ionen vermindert. Kann das schwerlösliche Salz als praktisch vollständig dissoziiert angesehen werden, so steht die Löslichkeitsverminderung in einfacher Beziehung zu der Konzentration des zugesetzten Ions. Man kann auf diese Weise die Konzentration eines bestimmten Ions auch in einem Gemenge angenähert ermitteln. Vgl. Noyes und Abbott[3]); ferner Noyes mit Schülern[4]); Arrhenius[5]).

Bestimmung der Lösungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. Für einigermaßen schwerlösliche Stoffe besteht die theoretische Beziehung

$$\log c_1 - \log c_2 = 0{,}219\, Q\, M \left(\frac{1}{T_2} - \right.$$

Hierin bedeuten c_1 und c_2 die Löslichkeiten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2, log den dekadischen Logarithmus, $+Q$ die Wärmemenge in Kalorien (Kap. 13), welche von 1 g des Stoffes bei dem Löse-

[1]) Vgl. Kuriloff, Z. physikal. Ch. 24, 442. 1897. Über eine Präzisionsapparatur vgl. Cohen, de Meester u. Moesveld, Z. physikal. Ch. 112, 150. 1924. Über Bestimmung der Löslichkeit unter hohem Druck s. H. Pitschel, Diss. Leipzig 1916.

[2]) Über Umrechnung von Konzentrationsangaben vgl. etwa Hoffmann, Atomprozente und Gewichtsprozente (Halle 1912, W. Knapp).

[3]) Z. physikal. Ch. 16, 125. 1895.

[4]) Daselbst 26 u. 27.

[5]) Daselbst 31, 221. 1899.

vorgang aufgenommen wird, M das Molargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung. (Siehe nächstes Kapitel.) Da in der Gleichung nur das Löslichkeitsverhältnis auftritt, so ist es einerlei, in welchen Einheiten c ausgedrückt wird. Vgl. Polemik VAN LAAR-NOYES[1]; ROTHMUND[2].

Löslichkeitsbestimmungen von veränderlichen Stoffen müssen auf Kosten der Genauigkeit um so rascher erfolgen, je größer die Umwandlungsgeschwindigkeit ist[3].

Erfolgt die Umwandlung in der Lösung, so wird man die Lösungsgeschwindigkeit durch Anwendung sehr großer Oberflächen (feines Pulver, heftiges Rühren) zu vergrößern, die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Lösung durch niedrige Temperaturen (häufig auch durch Zusätze) zu verringern bestrebt sein.

Wandelt sich der feste Bodenkörper in eine stabilere feste Modifikation um, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche der stabileren Phase; man kann daher durch möglichst vollständiges Entfernen der letzteren die Umwandlung stark verlangsamen.

In allen derartigen Fällen wird man besonders sorgfältig darauf bedacht sein müssen, das (angenäherte) Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, um sich vor groben Fehlern zu bewahren.

Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molargewicht hat, so ist das Verhältnis der Konzentrationen innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der absoluten Konzentration, und zwar (bei schwerlöslichen Stoffen) gleich dem Löslichkeitsverhältnis.

Der Teilungskoeffizient kann daher aus den Löslichkeiten in beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Lösungsmitteln bestimmt werden. Direkt bestimmt man ihn, indem man ein Gemenge der beiden Flüssigkeiten in einem Scheidetrichter mit dem Stoff schüttelt, die beiden flüssigen Phasen trennt und analysiert.

Kennt man den Teilungskoeffizienten, so kann man umgekehrt durch Ausschütteln mit einer zweiten nicht mischbaren Flüssigkeit die Konzentration des fraglichen Stoffes ermitteln. Vgl. z. B. CALVERT[4], wo frühere

[1] Z. physikal. Ch. 35, 11. 1900.

[2] „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung", Leipzig 1907, S. 44.

[3] Das gleiche gilt natürlich für alle Messungen an zeitlich veränderlichen Objekten. Vgl. Kap. „Chemische Dynamik".

[4] Z. physikal. Ch. 38, 519. 1901.

Arbeiten von NERNST, ROLOFF, JAKOWKIN zitiert; HANTZSCH und VAGT[1]); ROTHMUND und DRUCKER[2]); MORSE[3]); SHERRILL[4]).

Fehler können durch mangelhafte Trennung der Schichten verursacht werden, wenn der Teilungskoeffizient stark von 1 abweicht. Es kann vorkommen, daß selbst klar durchsichtige Flüssigkeitsteile feine Tröpfchen der zweiten Phase enthalten. Man soll Bildung sehr feiner Tröpfchen vermeiden, indem man nur mäßig stark schüttelt. Die Trennung erfolgt verschieden gut je nach der Kombination. Wasser trennt sich gut von Benzol und Äther, merklich schlechter von Chloroform, Anilin, hohen Fettsäuren, sehr schlecht von Phenol. Die Temperatur hat hierauf deutlichen Einfluß.

An der Wand in der anderen Phase hängengebliebene Tropfen schaden nicht, wenn man sie nicht mit in die Pipette bringt. Beim Einführen der Pipette für die untere Schicht blase man schwach, solange die obere passiert wird. Besser ist die Anwendung verschlossener Entnahmeröhren (Fig. 272), die nach dem Einführen bei a abgebrochen werden oder etwas oberhalb a einen Glasschliff tragen, der nach der Einführung abgenommen werden kann, oder von Scheidetrichtern. Pipetten wie Fig. 272 versieht man mit oberer und unterer Marke und kann sie dann immer wieder benutzen.

a

Fig. 272. Entnahme-

Die beiden Lösungsmittel sollen möglichst wenig miteinander mischbar sein. Paare, welche bei Zimmertemperatur Forderung weitgehend erfüllen, sind z. B.:

Wasser und Benzol[5]) (und Homologe), Paraffine, Amylen, Triolein, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, ferner auch Toluidin, Chloroform, Bromoform, Nitrobenzol, Äther, hohe Ester und Ketone, Öle;

Alkohol und Triolein, auch Schwefelkohlenstoff;

Glycerin und Nitrile, Äthylenglykoläther[6]), Acetophenon[7]), Salicylaldehyd[7]), Benzaldehyd[7]), Anisol[7]);

[1]) Z. physikal. Ch. 38, 705. 1901.

[2]) Ebenda 46, 827. 1904.

[3]) Ebenda 41, 709. 1902.

[4]) Ebenda, 43, 705. 1903. Vgl. auch W. HERZ in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl. 1923.

Benzol löst bei Zimmertemperatur nicht mehr als 0,06 g Wasser pro 100 g, ι noch weniger (GROSCHUFF, Z. Elektrochem. 17, 384. 1911).

[6]) JAKOWKIN, Z. physikal. Ch. 67, 317. 1909.

[7]) MAC EWEN, J. chem. Soc. London 124, 2279. 1923; 125, 1484. 1924.

Aceton und Isobutylisobutyrat;
Ameisensäure und Paraffinöl.

Sind zwei Medien A und B miteinander mischbar, nicht aber mit einem dritten C, so kann man die Verteilungen $A:C$ und $B:C$ bestimmen und dann das Verhältnis beider Werte für gleiche Konzentration in C berechnen. Solche Kombinationen lassen sich aus den obenstehenden Tabellen entnehmen.

Gänzlich unmischbar sind auch diese Kombinationen nicht. Wie weit dies von Bedeutung ist, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

ZWÖLFTES KAPITEL

Molargewichtsbestimmungen

A. *Gase und Dämpfe*

Die Bestimmung beruht bei Gasen auf der idealen Gleichung $p \cdot v = nRT$, wo p den Druck in Atmosphären, v das Volumen (in Litern), T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante[1]), n die Anzahl Mole im Volum v bedeuten. Definitionsgemäß ist das Molargewicht $M = g:n$, wenn g die Anzahl Gramme des Gases bezeichnet. Wenn p, v, g bei bekannter Temperatur gemessen sind, findet man also M aus

$$M = \frac{R \cdot T}{p \cdot v} \cdot g.$$

Sowohl $\frac{g}{v}$ wie $\frac{n}{v} = \frac{p}{RT}$ nennt man die Gasdichte oder auch räumliche Konzentration. Es ist auch üblich, unter Gasdichte das Verhältnis des Gasgewichtes zu dem Gewichte von Luft, von Sauerstoff oder von Wasserstoff zu verstehen, das im gleichen Volum v entweder bei gleichen Werten von p und T oder bei $T = 273°$ und $p = 1$ Atmosphäre enthalten ist. 1 l Sauerstoff wiegt unter 45° Breite in Meereshöhe bei $T = 273°$ und $p = 760$ mm Hg 1,4289 g. 1 l Luft 1,2928 g, 1 l Wasserstoff 0,08987 g. Da das mittlere Molargewicht der Luft ihrer Zusammensetzung nach gleich 28,94 zu setzen ist, ergibt sich also etwa für Schwefeldioxyd unter den Normalbedingungen, wo $g:v = 2{,}9266$ gefunden worden ist, $M = 28{,}94$ 2,9266 $= 65{,}5$ (etwas höher als der theoretische Wert 64,07).

[1]) Über deren Werte in verschiedenen Einheiten vgl. die Tabellen am Ende des Buches. Werden p in Atmosphären, v in Litern gemessen, so ist $R = 0{,}08207$.

Ausflußmethode. Für rasche Bestimmungen von mäßiger Genauigkeit eignet sich die BUNSENsche Methode, die Gasdichte aus der Ausflußdauer zu bestimmen. Nach GRAHAM und BUNSEN ist unter sonst gleichen Umständen die Ausflußdauer eines Gases durch eine feine Öffnung proportional der Quadratwurzel aus der Dichte[1]).

Für derartige Dichtebestimmungen dienen Röhren, die mit zwei Marken versehen und oben durch eine dünne Platinplatte abgeschlossen sind, in der sich eine sehr feine Öffnung befindet. Je nachdem, ob man Wasser

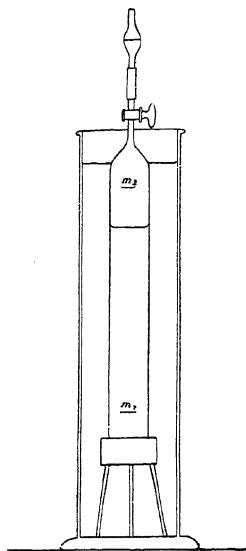



Fig. 273. Ausströmungsapparat mit Wasserdruck

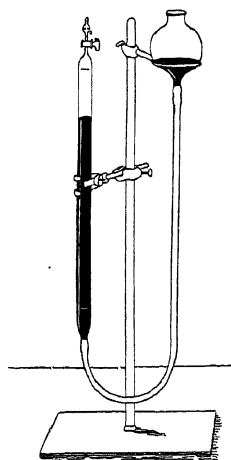



Fig. 274. Ausströmungsapparat mit Quecksilberdruck

oder Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet, nimmt man die Apparate Fig. 273 oder Fig. 274. Zur Ausführung dieser Messung füllt man die Röhre bis unter die untere Marke mit dem Gas, öffnet den Hahn und beobachtet mittels einer Rennuhr die Zeit, welche die Flüssigkeit braucht, um von der unteren Marke bis zur oberen zu gelangen. Unmittelbar vor jeder Versuchsbestimmt man die Konstante des Apparates, indem man wiederholt Gas von bekannter Dichte (etwa Luft) unter den gleichen Bedingungen beim Hauptversuch (Niveauunterschied!) einigemal ausströmen läßt

[1]) Über die theoretische Begründung, welche auf hydrodynamischen Sätzen beruht, W. OSTWALD, Z. physikal. Ch. 2, 81. 1888.

und die zugehörigen Zeiten bestimmt. Die Dichte der Luft bezogen auf Sauerstoff = 32 kann bei derartigen Bestimmungen zu 28,9 angenommen werden.

EMICH[1]) hat diese Methode für hohe Temperaturen (bis 2000°) ausgebildet. Als Material dienen hierfür Porzellan, Platin und Iridium, die Metalle, wenn nötig, mit einer Glasur überzogen.

Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verdrängungsverfahren. Von den zahllosen hierfür vorgeschlagenen Apparaten ist der von V. MEYER der bequemste und für annähernde Bestimmungen auf 3—5% Abweichung geeignetste[2]). Er beruht, wie bekannt, darauf, daß der entstehende Dampf ein gleiches Volum Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur verdrängt; diese Luft wird bei Zimmertemperatur und dem herrschenden Barometerstande gemessen. Nur bei schnellem Verdampfen gibt die Methode richtige Werte, sonst diffundiert Dampf in den oberen Teil, tritt mit der Luft aus, kondensiert sich im Meßrohr, so daß v zu klein, das Molargewicht zu hoch ausfällt. Die vom Erfinder gegebene Anordnung ist mit einigen kleinen Verbesserungen folgende (Fig. 275). Zur Erwärmung dient ein Zylinder mit unten angeblasener, kugelförmiger Erweiterung, in welcher die Heizflüssigkeit: Anilin, Methylsalicylat, Anthracen, Quecksilber, Schwefel, so Sieden gebracht wird, daß die Dämpfe sich im oberen Drittel des Halses verdichten. Das Dampfgefäß enthält am Boden etwas Asbest, um nicht durch das herabfallende Substanzkügelchen zerschlagen zu werden, oder Stück-

Fig. 275.
Dampfdichtebestimmung durch Verdrängung

[1]) Monatsh. Ch. 24, 47. 1903; 26, 505. 1905; „Verwendung der automatischen Zeitbestimmung" bei LUX, Mechan. Ztg. 1911, 57. Über einen Apparat für Dämpfe schwer flüchtiger Stoffe vgl. VOLMER, Z. angew. Ch. 34, 150. 1921; siehe darüber Kap. 9, S. 283.

[2]) Eine neuere einfache Anordnung für nicht sehr hohe Temperaturen bei A. W. Z. physikal. Ch. 76, 355. 1910.

chen von Glasstäben, damit das Glaskügelchen auf diesem zerschellt. Das Verdampfungsgefäß läuft in einen engeren Hals aus, auf den oben zweckmäßig kein erweitertes Stück folgt. Mit dem Halse ist die Fallvorrichtung verbunden, welche einen schräg liegenden Glasstab *t* enthält, der durch einen übergebundenen elastischen Kautschukschlauch beweglich gemacht wird, so daß er herausgezogen werden kann, um dem Substanzkügelchen *s* den Durchgang zu gestatten. An der anderen Seite befindet sich ein kurzes Gasentwicklungsrohr, welches durch einen längeren Gummischlauch mit starken Wänden und geringem Lumen (1—2 mm) mit dem Gasmeßapparat verbunden ist.

Zur Ausführung des Versuches wird das gefüllte Substanzkügelchen an seinen Ort gebracht, die Heizvorrichtung bei geöffnetem Stopfen des Fallapparates in Tätigkeit gesetzt; das Wasser in dem Meßrohre auf den Nullstrich gebracht und nach dem Ausgleich der Temperatur der Stopfen geschlossen. Man beobachtet noch einige Zeit, ob der Wasserstand unverändert bleibt, regelt ihn nötigenfalls und läßt dann durch Zurückziehen des Glasstabes *t* das Kügelchen fallen. Alsbald beginnt ein Übertreten der Luft in die Meßröhre; man folgt dem Vorgange durch Senken des Wassergefäßes *n* und liest, wenn nach einigen Minuten der Stand des Wassers in der Röhre sich nicht ändert, diesen ab. Das gefundene Luftvolum ist gleich dem Volum des Dampfes unter Reduktion auf die Temperatur in der Gasbürette.

Die E i n b r i n g u n g d e r S u b s t a n z erfolgt, wenn es sich um feste Körper handelt, in massiven Stücken, die nötigenfalls durch Pressen herzustellen sind, oder nach V. MEYER in Eimerchen aus WOODschem Metall[1]). Flüssigkeiten werden in Kügelchen, die vorher gewogen waren, eingesogen, worauf die Spitzen zugeschmolzen werden. Hält man die Spitzen schmal und dünn im Glase, so gelingt das Zuschmelzen sehr leicht. Es ist wünschenswert, die Kugeln möglichst vollständig anzufüllen, damit sie schon durch die Ausdehnung der Flüssigkeit und nicht erst durch die Dampfbildung springen. Ein anderes, recht brauchbares Verfahren ist, die eine Spitze vor dem Füllen durch Eintauchen in geschmolzenes WOODsches Metall zu verstopfen, darauf das Kügelchen durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise zu füllen und die andere Spitze zuzuschmelzen. Die Tara des Kügelchens ist natürlich nach dem Anbringen des Metallstopfens zu nehmen.

Das Zuschmelzen der Kügelchen kann durch ein einfaches Zusammenfallenlassen des in die Flamme gehaltenen Röhrenendes erfolgen oder durch

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 313. 1890.

„Abziehen", indem man das Röhrchen an passender Stelle erweicht und das überstehende Ende mit der Pinzette faßt und abzieht. Dieses Verfahren bietet einen sicheren Schluß; man darf aber dabei nicht vergessen, bei der Wägung des gefüllten Kügelchens die abgezogene Spitze dazuzulegen, nachdem man sie durch Erwärmen von etwa darin gebliebener Flüssigkeit befreit hat. Handelt es sich um sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten, z. B. Äther, so gelingt das Abschmelzen nur dann, wenn man das Kügelchen nicht mit der Hand, sondern mit einer Pinzette hält oder es während des Abschmelzens mittels Eis kühlt.

Findet man Schwierigkeit, Kügelchen von gewöhnlicher Form ohne Verlust zuzuschmelzen, so kann man sie in der Gestalt Fig. 276 anfertigen, welche ein bequemeres Arbeiten nach der Füllung gestattet. Der umgebogene Arm muß kurz, etwa bei a, abgeschmolzen werden, um das Hängenbleiben zu verhindern. Beim Füllen durch Ansaugen wird der Arm b senkrecht in die Flüssigkeit getaucht[1]).

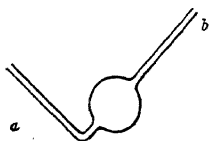



Fig. 276.

Beim Verfahren von V. Meyer braucht die Temperatur des Heizbades nicht bekannt zu sein, sie muß nur konstant bleiben; in die Gleichung geht nur die Zimmertemperatur ein, bei welcher die Ablesung in der Gasmeßröhre gemacht wird. Man liest ein an dem Stativ des Apparates aufgehängtes Thermometer ab. Ein Fehler von einem Grad in der Temperaturbestimmung bedingt einen Fehler von 0,3% in der Dichte.

Durch Verwendung von Iridium hat Nernst[2]) dieses Verfahren für sehr hohe Temperaturen (2000°) brauchbar gemacht.

Über gleichzeitige Temperatur- und Dampfdichtebestimmung siehe Mensching und Meyer[3]), ferner H. Biltz[4]), wo auch Literaturangaben; Porter[5]); ferner H. Biltz, „Praxis der Molekelgewichtsbestimmung" (Berlin 1898); Windisch, „Die Bestimmung des Molekulargewichts" (Berlin 1892). Über Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck: Schall[6]) ferner Bleier und Kohn[7]).

Verfahren von DUMAS. In einen Kolben von 30—200 cm³, dessen Hals schmal ausgezogen ist, werden einige Gramm der Substanz gebracht, worauf

[1]) Über Verfahren in schwierigen Fällen, z. B. mit giftigen Stoffen, vgl. die Untersuchung von Bunsen über Kakodyl.

[2]) Z. Elektrochem. 13, 623. 1903; Loewenstein, Z. physikal. Ch. 54, 707. 1906.

[3]) Z. physikal. Ch. 1, 145. 1887.

[4]) Daselbst 19, 385. 1896.

[5]) Porter, J. Am. chem. Soc. 34, 1290. 1912.

[6]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 919. 1890.

[7]) Monatsh. Ch. 20, 999. 1899.

der Kolben in ein Bad gesenkt wird, dessen Temperatur mindestens 20° oberhalb der Siedetemperatur des Stoffes liegt. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen, wird der Hals der Länge nach erhitzt, um etwa anhaftende Flüssigkeit zu verdampfen, und dann abgeschmolzen, wobei Temperatur und Barometerstand notiert werden. Zur Bestimmung des Gewichtes der Substanz verfährt man meist ebenso, wie es S. 246 bei der Beschreibung der Gaswägung permanenter Gase besprochen wurde.

Diese Art der Gewichtsbestimmung des Dampfes ist sehr unzweckmäßig und sollte nur im Notfalle gehandhabt werden. Da es sich bei der Anwendung des Verfahrens von Dumas meist um ziemlich schwer flüchtige Stoffe handelt, die bei Zimmertemperatur oder 0° nur einen sehr kleinen, wenn überhaupt meßbaren, Dampfdruck haben, so verfährt man weit zweckmäßiger so, daß man nach dem Abschmelzen des Kolbenhalses dessen Ende nach unten richtet, abkühlt, um den Dampf in der Spitze zu verdichten, und diese mit der Substanz darin nochmals abschmilzt. Man braucht dann zur Bestimmung des Gewichts nur das abgeschmolzene Stück mit der Substanz darin zu wägen, es zu zerschneiden und nach dem Vertreiben der Substanz durch Erhitzen zurückzuwägen, und vermeidet so eine große Anzahl von Fehlerquellen.

Auch kann, wo es angeht, die unmittelbare Gewichtsbestimmung durch ein chemisch-analytisches Verfahren ersetzt werden, welches häufig weit genauere Messungen gestattet, als die Wägung. Handelt es sich z. B. um die Dampfdichte des Jods, so kann man die im Kolben als Dampf vorhanden gewesene Menge durch Ausspülen des Kolbens mit Jodkaliumlösung und Titrieren mit Thiosulfat viel genauer bestimmen als durch Wägung. Denn man kann in diesem Falle mit $\frac{1}{100}$ normaler Lösung auf einen Tropfen, d. h. $\frac{1}{20}$ cm³, und somit 0,006 mg Jod messen, während die Wägung des Kolbens und die Bestimmung des Luftgewichtes schwerlich auf 1 mg genau ausgeführt werden können. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Stoffen mit kleinem Molargewicht. die in Verbindungen mit hohem Molargewicht übergeführt werden können.

Verfahren von Gay-Lussac und Hofmann. Eine Röhre von 2—3 cm Weite und etwa 90 cm Höhe, die ihrer Länge nach mit einer Millimeterteilung versehen und in bezug auf ihren Rauminhalt untersucht ist, wird sorgfältig mit Quecksilber gefüllt und in einer Wanne aufgestellt. Über die Röhre wird ein Mantel geschoben, den man zweckmäßig, etwas abweichend von der üblichen Form, wie in der Fig. 277 herstellt. Der Mantel ist unten verjüngt, so daß er das Meßrohr frei durchläßt, und oben mit einem ausgehöhlten Stopfen verschlossen, der das Rohr in der Achse des Mantels festhält, und durch den das Dampfrohr *d* austritt. Unten tritt der Mantel

einige Zentimeter tief unter das Quecksilber; auch kann er mit dem Meßrohr durch ein übergeschobenes Stück weiten Gummischlauches verbunden werden.

Soll der Mantel für Röhren verschiedener Länge dienen, so kann man durch den oberen Stopfen einen verschiebbaren Stab führen, welcher unten umgekehrt becherförmig erweitert ist, um die Röhre festzuhalten (Fig. 278).

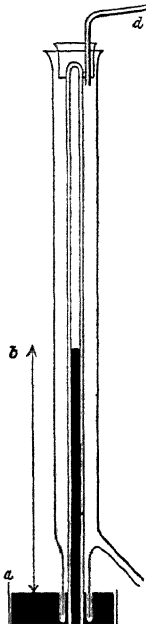



Fig. 277. Dampfdichtebestimmung nach GAY-LUSSAC und

Zur Ausführung des Versuchs bringt man die gewogene Flüssigkeit in einem kleinen vollständig gefüllten Röhrchen mit eingeriebenem Glasstöpsel von unten durch das Quecksilber der Wanne in das Rohr hinein. Bei leicht verdampfbaren Flüssigkeiten muß hierbei das Rohr so weit schräg gehalten werden, daß es vollständig mit Quecksilber gefüllt ist, da andernfalls das Rohr durch emporgeschleudertes Quecksilber zertrümmert werden kann.

Hierauf wird oben in den Dampfmantel Dampf eingeleitet. Je nach der erwünschten Temperatur wählt man verschiedene Flüssigkeiten. Da der Dampf der Substanz in der Röhre unter vermindertem Druck steht, so braucht die Temperatur den gewöhnlichen Siedepunkt der Substanz nie zu übersteigen, und kann sogar, wenn man passende Verhältnisse (großer Raum, geringe Substanzmenge) wählt, erheblich tiefer liegen. Dies ergibt einen praktisch wesentlichen Vorteil, weil alle gesättigten Dämpfe mehr oder weniger vom idealen Gaszustande abweichen, mit abnehmendem Druck aber diese Abweichung geringer wird.

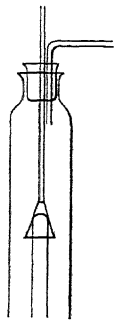



Fig. 278. Rohrhalter

Die Temperatur ergibt sich meist genau genug aus dem bekannten Siedepunkt der Heizflüssigkeit. Das Volum wird an der Teilung abgelesen, wobei man auf die Wärmeausdehnung des Glases Rücksicht nimmt. Der Druck ist gleich dem Barometerstand minus der Quecksilberhöhe ab, wobei nicht zu vergessen ist, daß die letztere bei höherer Temperatur an der Millimeterskala am Glas abgelesen ist und demgemäß reduziert werden muß. Auch muß oberhalb 100° auf den Dampfdruck des Quecksilbers Rücksicht genommen werden.

Diese Korrektion ist sehr unsicher, da der Quecksilberdampf nur sehr langsam diffundiert und daher erst nach relativ langer Zeit (etwa 4—5 Stunden je nach Temperatur und Volum) seinen vollen Partialdruck ausübt. Für Bestimmungen mittlerer Genauigkeit ($\pm 2\%$) kann man den Dampfdruck des Quecksilbers mit der Hälfte des theoretischen Wertes in Rechnung bringen. Für genaue Bestimmungen muß die Korrektion experimentell ermittelt werden; vgl. Young[1]).

Bei nahezu gesättigtem Dampfe und bei kleinem Drucke kann sich die Kondensation einer Substanzhaut am Glase durch eine scheinbare Erhöhung der Dampfdichte bemerklich machen[2]). Ist der Druck niedrig, so muß auch auf sorgfältige Entfernung fremder Gase, besonders von Wasser, von der Wand geachtet werden.

Man kann die Sättigung in sehr viel kürzerer Zeit erreichen, wenn man nach Ramsay und Steele[3]) das Rohr oben so einrichtet, daß dort ein kleiner Quecksilbertropfen untergebracht werden kann.

Dampfdruck des Quecksilbers in Millimetern Quecksilber.

100°	0,3	200°	17,2	300°	245,8
110	0,4	210	23,6	310	304,7
120	0,7	220	32,0	320	374,8
130	1,1	230	42,8	330	457,8
140	1,8	240	56,6	340	555,5
150	2,6	250	74,1	350	670,0
160	4,0	260	95,9	360	802,6
170	6,0	270	123,0	370	956,3
180	8,7	280	156,3	380	1133,0
190	12,3	290	196,8	390	1335,4

Über die Genauigkeit der bis jetzt aufgeführten Methoden findet sich Näheres bei Ramsay und Steele (l. c.), Haupt[4]) und Drucker und Ullmann[5]), welche den bisweilen nicht zu vernachlässigenden Einfluß der Adsorption an der Wand quantitativ untersuchten[6]).

Dieser Einfluß kann durch Veränderung der Oberflächengröße des Meßgefäßes ermittelt werden. Ein reiner Stoff sei unter gleichen Werten von

[1]) Z. physikal. Ch. 29, 210. 1898.

[2]) Gesättigte Dämpfe sind niemals ideale Gase. Unter Atmosphärendruck ist ihre Dichte im allgemeinen um 1 bis 2% zu groß.

[3]) Z. physikal. Ch. 44, 348. 1903.

[4]) Z. physikal. Ch. 48, 713. 1904.

[5]) Z. physikal. Ch. 74, 567. 1910.

[6]) Siehe auch A. S. Coolidge, J. Am. chem. Soc. 50, 2166. 1928; A. Eucken u. L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) 5, 452. 1929.

Druck und Temperatur einmal in der Menge g_1 im Gefäße vom Volumen v_1 und der Oberfläche f_1 enthalten; bei einem zweiten Versuche seien die entsprechenden Werte g_2, v_2, f_2. Dann ist die an der Wand kondensierte (adsorbierte) Menge im ersten Falle x_1, im zweiten x_2. Die wahre Dampfdichte ist natürlich $d = \frac{g_1 - x_1}{v_1} = \frac{g_2 - x_2}{v_2}$, und die pro Oberflächeneinheit kondensierten Mengen müssen in beiden Fällen gleich sein, so daß $\frac{x_1}{x_2} = \frac{f_1}{f_2} = \varrho$. Man erhält also $x_2 = \frac{g_1 v_2 - g_2 v_1}{\varrho \cdot v_2 - v_1}$ und analog x_1.

Ein mit sehr einfachen Mitteln arbeitendes, anscheinend recht brauchbares Verfahren hat PH. BLACKMAN[1]) angegeben.

Kalibrierung von Gasmeßröhren. Gasmeßröhren werden wie andere Meßgefäße möglichst unter den Umständen kalibriert, unter denen sie gebraucht werden. Bei dem Meßapparat Fig. 275, S. 368 für das Verfahren nach V. MEYER wird die verdrängte Luft über Wasser aufgefangen, und es gelten daher alle Regeln, welche S. 226 für die Kalibrierung von Büretten gegeben sind. Meßröhren für den GAY-LUSSAC-HOFMANNschen Apparat müssen dagegen mit Quecksilber trocken ausgewertet werden. Die Arbeit geschieht nach BUNSEN in der Weise, daß man ein kurzes, starkwandiges, einerseits zugeschmolzenes, andererseits eben abgeschliffenes Rohr von 2—10 cm^3 Inhalt (je nach der zu untersuchenden Röhre) blasenfrei mit Quecksilber füllt und nach dem Aufdrücken einer eben abgeschliffenen Glasplatte in die umgekehrt aufgestellte Röhre entleert. Man entfernt auch hier durch Bewegen die Luftblasen und liest an der Millimeterteilung die Einstellung des Quecksilbers ab. Alsdann wird eine zweite Portion Quecksilber eingetragen, wieder abgelesen, und so fort. Indem man durch Wägung des Quecksilberinhaltes des Meßglases das Volum des letzteren nach S. 221f. bestimmt, kann man eine Tabelle zusammenstellen, welche den zu jeder Ablesung gehörigen Inhalt der Röhre angibt. Des bequemeren Gebrauches der Tabelle wegen berechnet man die Volume, welche für die ganzen Zentimeter der Skala gelten, und fertigt sich kleine Interpolationstafeln (ähnlich wie sie bei Logarithmentafeln in Gebrauch sind), um die Millimeter und ihre Zehntel berechnen zu können.

Vor Berechnung der Tabelle hat man noch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, daß der Quecksilbermeniskus während der Kalibrierung die entgegengesetzte Lage hat oder haben kann, wie bei dem Gebrauch der Röhre. Der Inhalt ist dann beim Gebrauche um den doppelten Betrag

[1]) Z. physikal. Ch. 63, 48 u. 635. 1908.

des ringförmigen Raumes größer, welcher zwischen dem Meniskus und seiner horizontalen Berührungsebene liegt.

Zur Bestimmung dieser Meniskushöhen hat BUNSEN nach Ablesung des Kuppenstandes durch einen Tropfen hoch verdünnter Sublimatlösung den Meniskus abgeflacht und nochmals gemessen. Für weite Röhren scheint dieses einfache Verfahren nicht mehr zu genügen. WINKLER[1]) hat darum durch direkte Höhenmessung ohne den BUNSENschen Kunstgriff die Korrekturen ermittelt. Hiernach sind bei einem Röhrenradius von a mm von der Meniskushöhe abzuziehen t mm bei trockenem, f mm bei feuchtem Quecksilber.

a	2	4	6	8	10	12
t	0,4	0,58	0,60	0,56	0,50	0,43
f	0,54	0,71	0,75	0,71	0,65	0,56

Für Wassermenisken hat WINKLER ebenfalls Korrekturen angegeben.

SCHEEL und HEUSE[2]) und PALACIOS[3]) haben die Dimensionen von frei an Rohrenden in Luft stehenden Quecksilbermenisken direkt ausgemessen. Bezeichnet x den Rohrradius, y die Meniskushöhe in Millimetern, so lassen sich die Meniskenvolumina φ in Kubikmillimetern mit praktisch genügender Genauigkeit (etwa 2%) darstellen durch

$$\varphi = x \cdot y\,(2{,}77\,x - 4{,}5\,y^{-0{,}13}).$$

Für größere Genauigkeit vgl. die Originalzahlen. Es ist noch zu beachten, daß die Natur des umgebenden Gases oder einer Flüssigkeit auf die Oberflächenspannung und damit auf die Form des Meniskus einen Einfluß hat[4]).

[1]) Z. anal. Ch. 40, 403. 1901: Z. angew. Ch. 1903, 719. — Ferner eine ausführliche Tabelle bei SCHALKWIJK, Versl. Ak. Wet. Amsterdam 9, 462 u. 512. 1900, ref. Z. physikal. Ch. 42, 114. 1903. [2]) Ann. Physik (4) 33, 291. 1910.

[3]) Trab. d. Lab. de Investig. Fisicas, Nr. 61 u. 63. 1919.

[4]) Theoretische Ableitungen bei LOHNSTEIN, Ann. Physik (4) 33, 296. 1910; DE HAAS, Comm. Leiden, Nr. 127a u. 127b; VERSCHAFFELT, Pr. Acad. Amsterdam 21, 836. 1919. Bei engen Röhren wird oft der Meniskus als Halbkugel mit dem Radius x der Röhre berechnet, bei sehr breiten als Ebene betrachtet. Dies ist eine grobe Näherung, mit der man nicht immer ausreicht. Richtiger, wiewohl wegen des kombinierten Einflusses von Oberflächenspannung und Gravitation auch gewiß nicht streng, ist die Berechnung als Kugelkalotte $[\varphi = \frac{\pi}{6} \cdot y \cdot (3x^2 + y^2)]$ oder als Rotationsparaboloid $[\varphi = \frac{\pi}{2} \cdot x^2 \cdot y]$. Die wahrscheinlich auch ausreichende Berechnung als Abschnitt eines Rotationsellipsoides $[\varphi = \frac{\pi}{3}\, y \cdot (a^2 - a\sqrt{a^2 - x^2} + x^2)$, wo a die zu x gehörige Halbachse] ist nur möglich, wenn mehrere Punkte des Meniskus ausgemessen sind. Eine strenge Formel kann überhaupt nur unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung aufgestellt werden, diese aber hängt vom Nachbarmedium ab (vgl. Kap. 10).

B. *Lösungen*

Allgemeines. Wenn man den Gehalt einer Lösung auf umkehrbare Weise ändert, so wird infolge der Änderung des osmotischen Druckes eine Arbeit geleistet, welche unter sonst gleichen Umständen für äquimolare Mengen gelöster Stoffe gleich groß ist. Auf diesem allgemeinen Satze beruhen sämtliche Methoden der Molargewichtsbestimmung an Lösungen; sie geben also unmittelbar nur die Gesamtmolarkonzentration der Lösung und erst indirekt das Molargewicht. Über die etwaige Bildung von Verbindungen mit dem Lösungsmittel entscheiden die „Molargewichtsbestimmungen" mithin nicht.

Die Grundlagen sind — für verdünnte Lösungen mit großem Überschusse des Lösungsmittels — die gleichen wie bei Gasen. In der Formel auf S. 366 hat die Größe p dann die Bedeutung des osmotischen Druckes.

Der osmotische Druck wäre sehr genau meßbar und würde die bei weitem sicherste Bestimmung von Molargewichten erlauben, wenn man für jeden Fall unbedingt zuverlässig arbeitende, d. h. den gelösten Stoff gar nicht, das Lösungsmittel dagegen frei durchlassende Membranen hätte. Dies ist namentlich bei Elektrolyten nicht der Fall, deshalb wird die Methode nur in Ausnahmefällen angewendet[1])

Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich von einander nur durch die verschiedenen Arten, die Konzentration der Lösung zu ändern, und beanspruchen dementsprechend verschiedene experimentelle Anordnungen. Von den sehr mannigfaltigen entsprechenden Methoden haben insbesondere zwei eine erhebliche praktische Bedeutung durch den Umstand erreicht, daß sie infolge ihrer Ausbildung in handlicher und sicherer Weise auch von Ungeübten ausgeführt werden können; es ist dies die Bestimmung der Änderung des Gefrierpunktes und der des Siedepunktes[2]).

Methode der Gefrierpunktserniedrigung. Der für den Zweck meist benutzte Apparat von BECKMANN[3]) besteht aus einem starken Probierrohr A

[1]) Vgl. darüber: FINDLAY, Der osmotische Druck. Deutsch von SZIVESSY (Dresden, Th. Steinkopf 1914), H. N. MORSE, Am. chem. J. 1901 bis 1911; BERKELEY u. HARTLEY, Chem. Ztrblt. 1916, II, 712.

[2]) Über Methoden, die auf Löslichkeitsverminderung beruhen, siehe NERNST, Z. physikal. Ch. 6, 573. 1890 und TOLLOCZKO, daselbst 20, 389. 1897.

[3]) Z. physikal. Ch. 2, 638; 7, 323; 15, 656; 21, 239. Von F. HUGERSHOFF, R. GÖTZE, O. PRESSLER in Leipzig, auch von anderen Firmen in guter Ausführung geliefert. Über neuere Formen vgl. BECKMANNS wiederholte Besprechungen in derselben Zeitschrift. Ein Kältebad aus verdampfendem Äther oder Schwefelkohlenstoff konstruierte RAOULT, Z. physikal. Ch. 27, 617. 1898; siehe auch GUYE u. BOGDAN, J. Chim. physique 1, 385. 1903; RUFF u. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 418. 1903. — Wo. OSTWALD,

(Fig. 279) mit seitlichen Stutzen, welches in einem etwa halb so langen, etwas weiteren Rohr *B* steckt, das als Luftmantel dient. Das Ganze ist an dem Deckel eines starkwandigen Glases *C* befestigt, welches eine Temperatur von einigen Graden unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels zu halten bestimmt ist und in entsprechender Weise mit Wasser, Eis, Kältemischungen usw. gefüllt wird. Auf das innere Rohr wird ein zweimal durchbohrter Stopfen gesetzt, der das Thermometer trägt und den Rührer ohne Reibung durchtreten läßt. Zwecks leichterer Beweglichkeit versieht man den Stopfen am besten mit einem Glas- oder Metallrohr, welches dem Rührerstiel als Führung dient. Der Rührer besteht aus einem gläsernen Stiel mit unten angeschmolzenem horizontalem Ring von starkem Platindraht. Billiger und keinesfalls weniger gut sind ganz aus Glas bestehende Rührer. Man achte darauf, daß beim Rühren der Ring nicht an der Thermometerkugel schleift. Das Thermometer ist meist in Hundertstelgrade geteilt und hat Vorrichtungen, die weiter unten genauer beschrieben sind.

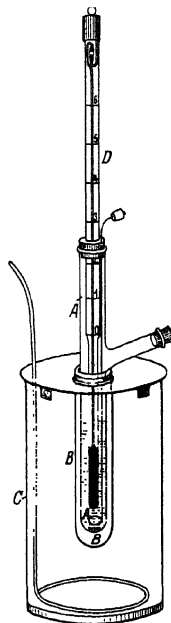



Fig. 279.

. Gefrierapparat

Die Bestimmung besteht darin, daß eine gewogene Menge des Lösungsmittels in das Rohr *A* gebracht wird, worauf man das Bad auf eine Temperatur von einigen Graden unter dem Schmelzpunkt desselben regelt. Durch unmittelbares Eintauchen des Gefäßes in das Bad[1]), nach Entfernung aus dem Luftmantel erniedrigt man die Temperatur bis zum angenähert bestimmten Gefrierpunkt des Lösungsmittels, reinigt das Gefäß schnell aber gründlich von außen, setzt es in den Luftmantel, der im Bade verblieben ist, läßt unter langsamem Rühren unterkühlen (0,5—2°) und leitet darauf durch kurzdauerndes heftiges Rühren oder mittels des Impfstiftes (s. w. u.) das Gefrieren ein. Unter ständigem Rühren (etwa 1 Hub pro Sekunde) beobachtet man das Thermometer, welches vor jeder Ablesung durch Anklopfen in der Höhe des Meniskus erschüttert wird[2]). Der Quecksilber-

Grundriß der Kolloidchemie, I. Teil (Dresden, TH. STEINKOPFF), weitere Literatur bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen V. Aufl. 1923. G. FUCHS, Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der BECKMANNschen Methode. Leipzig bei ENGELMANN (1895), 41 S.; H. BILTZ, K. WINDISCH vgl. S. 370.

[1]) Wozu ein Loch im Deckel des Kältebades vorgesehen ist.

[2]) Kleine elektromagnetische Klopfer liefern die genannten Spezialfirmen; man kann dafür ein gewöhnliches Klingelwerk ohne Glocke verwenden.

faden steigt erst rasch, dann langsamer, um schließlich dauernd stehen zu bleiben. Ist das Lösungsmittel einheitlich, so bleibt diese Temperatur konstant und stellt den Schmelz- oder Gefrierpunkt des Lösungsmittels dar; anderenfalls fällt die Temperatur langsam in dem Maße, als die Erstarrung fortschreitet.

Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird wiederholt bestimmt, nachdem man jedesmal das entstandene Eis wieder geschmolzen hat.

Hierauf nimmt man das Gefriergefäß heraus, bringt den zu untersuchenden Stoff in bestimmter Menge in die Flüssigkeit, löst ihn durch Rühren auf und wiederholt den Gefrierversuch in der beim reinen Lösungsmittel besprochenen Weise. Ebenso wie dort bestimmt man den Gefrierpunkt zunächst angenähert, unterkühlt um 0,5—2° und leitet darauf das Erstarren ein. Das Thermometer steigt wieder plötzlich, bleibt aber nicht konstant, sondern sinkt allmählich in dem Maße, wie die Lösung durch Ausfrieren konzentrierter wird. Die höchste abgelesene Temperatur wird notiert. Die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels und dem der Lösung ist die Gefrierpunktserniedrigung.

Die Bestimmung wird (nachdem jedesmal das Eis geschmolzen wurde) mehrmals mit derselben Lösung wiederholt, ebenso bei verschiedenen Konzentrationen, die man durch weiteres Hinzufügen des betreffenden Stoffes zu der untersuchten Lösung herstellt.

Fig 280. Metastatisches Thermometer nach Beckmann

Beckmannsches Thermometer[1]). Da bei dem vorliegenden Verfahren nur kleine Temperaturdifferenzen gemessen werden, so genügt ein Skalenbereich von zirka 6°. Um ein und dasselbe Thermometer bei verschiedenen Temperaturen benutzen zu können, hat Beckmann das obere Ende der Kapillare umgebogen und mit einer Erweiterung (Fig. 280) versehen, die dazu dient, beliebige Mengen aus dem Quecksilberreservoir zu entfernen. Die Einstellung auf die gewünschte Temperatur geschieht durch folgende Manipulationen. Man kehrt das Thermometer um und bringt durch Anklopfen das Vorratsquecksilber an das obere Ende der Erweiterung, hierauf richtet man

[1]) Spezielle Form der „metastatischen" oder „Walferdinschen" Thermometer. Zu beziehen von E. Richter & Wiese-Berlin; Max Tischer-Ilmenau; Götze-Leipzig; Pressler-Leipzig; Hugershoff-Leipzig; F. Köhler-Leipzig; Siebert & Kühn-Kassel und anderen Firmen.

das Thermometer vorsichtig auf und erwärmt das Gefäß (durch Handwärme, in einem Bade oder zur Not vorsichtig über freier Flamme), bis der Quecksilberfaden sich mit dem in der Erweiterung befindlichen vereinigt hat. Hierauf kühlt man langsam in einem Wasserbade bis auf 2—3° über die gewünschte Gefriertemperatur ab. Die gewünschten Temperaturen unter Wasserleitungstemperatur stellt man sich durch Einwerfen von Eisstückchen in Wasser her. Die Badtemperatur wird mittels eines gewöhnlichen (am besten in $^1/_{10}$° geteilten) Thermometers bestimmt, das zweckmäßig an das BECKMANN-Thermometer mit Draht festgebunden wird (unter Zwischenlegen von Korkstückchen), so daß die beiden Quecksilberkugeln sich fast berühren. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, trennt man das überschüssige Quecksilber vom Quecksilberfaden, indem man das Thermometer mit einer Hand faßt und auf deren Gelenk mit der anderen Hand schlägt. Zur Sicherheit prüft man noch einmal im Bade, ob der Quecksilberfaden beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels in dem oberen Teil der Skala einsteht.

Fig. 281. Schlechte Form

Fig. 282. Gute Form

der Erweiterung

Bei einzelnen Thermometern reißt beim Abkühlen der Faden stets ab, oder es bleibt das letzte Stück des Fadens in der Biegung der Kapillaren hängen. Solche Thermometer werden am besten dem Fabrikanten als unbrauchbar zurückgeschickt. Mit viel Geduld gelingt es manchmal, durch rasches Durchtreiben des Quecksilbers durch die Biegung der Kapillare und darauffolgendes sehr langsames Abkühlen, das in der Biegung sitzende mikroskopische Luftbläschen zu vertreiben und den Schaden zu reparieren. Ebenso unbrauchbar sind Thermometer, bei denen der Übergang von der Kapillare zur Erweiterung nicht allmählich, sondern plötzlich ist. Fig. 281 zeigt die falsche, Fig. 282 die richtige Form.

Neuerdings pflegt man das Vorratsgefäß mit einer Hilfsteilung zu versehen, um die Abmessung der Quecksilbermenge zu erleichtern[1]).

Da die Menge des Quecksilbers in der Kugel je nach der Temperatur, bei der man arbeitet, verschieden ist, so muß man bei genauem Arbeiten dem variablen G r a d w e r t Rechnung tragen. Falls man nur die Ausdehnung von Quecksilber und Kugel in Betracht zieht, so ergibt sich, daß ein bei 0° richtiges Thermometer, auf 100° verstellt, einen um 1,6% zu

Näheres bei BECKMANN, Z. physikal. Ch. 51, 329. 1905. Eine andere Form des die jedoch für Temperaturen unterhalb der des Zimmers ungeeignet ist, verwendet die Firma SIEBERT &

kleinen Gradwert hat. Von GRÜTZMACHER[1]) ist für die gebräuchlichen Dimensionen eine Tabelle angegeben worden, welche außer der obigen Korrektion auch die veränderliche Reduktion auf die Wasserstoffskala enthält. (Siehe folgende Tabelle.)

Findet man z. B. durch einen Vergleich mit einem geeichten (auf die Wasserstoffskala bezogenen) Normalthermometer, daß dem Temperaturintervall 20,000° C bis 25,000° C 4,904 Grade der BECKMANN-Skala entsprechen, daß also 1° den Wert von 1,019° C hat, so muß man zu allen Zahlen der folgenden Tabelle 0,019° addieren, um die Tabelle für das betreffende BECKMANN-Thermometer zu erhalten. Durch einen einzigen Vergleich mit einem Normalthermometer kann man also das BECKMANN-Thermometer zur Messung von kleinen Temperaturdifferenzen bei beliebigen Temperaturen brauchbar machen. Vorausgesetzt ist hierbei allerdings noch, daß das BECKMANN-Thermometer nach Kap. 4 in sich kalibriert ist.

Wert eines Grades in C°.

Im Temperaturintervall	Bei ganz herausragendem Faden	Bei ganz eintauchendem Faden
—35 bis —30	0,982	0,981
0— 5	1,000	1,002
20— 25	1,009	1,009
45— 50	1,020	1,016
95—100	1,037	1,026
145—150	1,050	1,032
195—200	1,058	1,033
245—250	1,060	1,039

Herstellung der Lösungen. Die Lösungen werden nach Gewicht hergestellt. Man tariert das leere Gefriergefäß mit einem Reservepfropfen auf einer Waage, die Zentigramme angibt — am besten, indem man es in ein Becherglas stellt — gießt darauf das Lösungsmittel bis zu einer Höhe von etwa 6 cm hinein[2]), verschließt wieder und wägt auf einige Zentigramme genau[3]). Zweckmäßig sind einige Marken, welche die gewöhnlichen Mengen der häufigsten Lösungsmittel angeben.

Das Einbringen der Substanz erfolgt bei festen Stoffen in Gestalt eines feinen Pulvers, welches in einem langen, schmalen Proberöhrchen enthalten

[1]) Z. Instr. 16, 202. 1896.

[2]) Die Thermometerkugel muß ganz eintauchen.

[3]) Einfacher und hinreichend genau ist Abmessen mit einer Pipette. Es ist dann das spezifische Gewicht des Lösungsmittels zu berücksichtigen.

ist, so daß man die Substanz direkt in die Flüssigkeit schütten kann, ohne daß etwas in den Stutzen fällt. Das Röhrchen ist vorher gewogen und wird nach dem Versuch zurückgewogen. Die Verwendung von Pastillen, wie sie bei Siedepunktbestimmungen gebraucht werden, ist wegen der Langsamkeit, mit der sie sich lösen, meist nicht zweckmäßig. Recht brauchbar ist dagegen das Verfahren, die feingepulverte Substanz mit irgendeiner flüchtigen nicht lösenden Flüssigkeit (bei Salzen z. B. Alkohol) zu verreiben und dann eintrocknen zu lassen. Es entstehen Klümpchen, die sich, ohne zu zerfallen, wägen lassen, die sich andererseits aber rasch lösen. Auch Körbchen aus

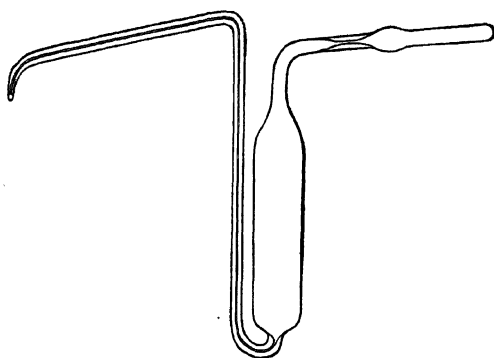



Fig. 283. Einfüllwägepipette

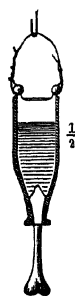



Fig. 284. Ventileimer

feinmaschiger Platingaze sind zum Wägen und Eintragen pulverförmiger Stoffe sehr bequem. Flüssigkeiten werden in gebogene Pipetten von der Gestalt Fig. 283 gebracht; zähe Flüssigkeiten in Ventileimerchen (Fig. 284).

Die Menge der abgewogenen Substanz soll so bemessen sein, daß eine Erniedrigung von 0,2°—0,5° entsteht, was durchschnittlich 0,2 g Substanz entspricht. Die Genauigkeit der Wägung soll zirka ein halb Prozent betragen.

Impfstift. Viele Flüssigkeiten lassen sich weitgehend unterkühlen, ohne daß freiwillig Gefrieren eintritt. Es ist in solchen Fällen, ferner dann, wenn man den Grad der Unterkühlung regeln will, vorteilhaft, das Gefrieren künstlich hervorzurufen, indem man die unterkühlte Flüssigkeit mit ein wenig des erstarrten Stoffes berührt. Zu diesem Zwecke läßt man einen Tropfen des Lösungsmittels an einem ausgezogenen Glasröhrchen erstarren. Da der Flüssigkeitstropfen vom Rohr leicht abfällt, so zieht man letzteres zweckmäßig zu einem Faden aus, den man über einer kleinen Flamme zu

einem losen Knäuel zusammenwickelt (Fig. 285), oder versieht das Glasrohr unten mit einem Wattebausch. Das Glasrohr ist durch einen Kork in einem Reagensglas befestigt, welches in die Kältemischung getaucht wird. Der Deckel des Kältebades ist zu diesem Zweck mit einer Öffnung versehen.

Um das Gefrieren im gewünschten Augenblick einzuleiten, lüftet man den Stopfen des seitlichen Stutzens, hebt den Rührer aus der unterkühlten Flüssigkeit heraus, berührt ihn einen Augenblick durch den Stutzen hindurch mit dem erstarrten Tröpfchen des Impfstifts, senkt ihn in die Flüssigkeit zurück und sorgt durch kräftiges Rühren für feine Verteilung des sich ausscheidenden Eises. Bei Flüssigkeiten, die unter Zimmertemperatur schmelzen, müssen diese Operationen in einem Zuge gehen.

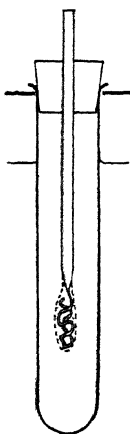



Fig. 285. Impfstift

Mikroverfahren. Stehen nur kleine Substanzmengen zur Verfügung, so arbeitet man mit verkleinerten Apparaten. Mit nur 1,5 cm³ Lösung kommt man bei dem Apparat (Fig. 286) aus[1]), dessen Thermometer in 0,02 geteilt ist und entweder unveränderliche Skala oder metastatische Einrichtung hat. Hierbei muß wegen des stärkeren Wärmeaustausches streng darauf geachtet werden, daß das Kältebad nicht mehr als 2° unter dem Gefrierpunkte liegt.

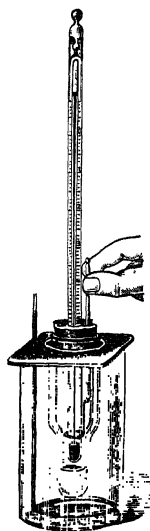



Fig. 286. Gefrierapparat für kleine Mengen

Noch ganz erheblich weniger Material verlangt ein Verfahren, welches auf der Beobachtung der Schmelzerscheinung beruht[2]). Man kühlt in einem breiten WEINHOLDschen Becher die

[1]) R. BURIAN u. C. DRUCKER, Ztrblt. Physiologie 23, Nr. 22 (1910). — Zu beziehen von ROB. GÖTZE in Leipzig. — Siehe auch SALGE, Z. Kinderheilk. 1, 126. 1911; 34, 331. 1922, der mit 0,5 cm³ auskommt und Thermoelemente verwende.

[2]) DRUCKER u. E. SCHREINER, Biolog. Ctrblt. 33. 1913; eine Verfeinerung des Verfahrens mittels Thermoelement und Panzer-Galvanometer bei W. DIETER, Arch. Augenheilk. 96, 179. 1925. RAST, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1051, 3727. 1922 hat das Prinzip auf Campher als Lösungsmittel angewendet, dessen große Depressionskonstante (s. S. 387) erlaubt mit gröberen Thermometern und weniger sorgfältiger Temperaturregulierung zu arbeiten. 0,1° ist damit gut meßbar, die Ablesung genauer zu machen ist zwecklos, weil sie nicht so gut reproduziert werden kann wie bei Wasser. Vgl. auch F. A. MASON, ref. Chem. Ztrblt. 1926, I, 2938; H. J
Ges. 60. 1141. 1927.

Badflüssigkeit (wässerige Glycerinlösung oder auch Salzlösung) mit Hilfe einer weiten Kühlschlange. In die Achse bringt man das BECKMANN-Thermometer, und zwischen diesem und der Schlange spielt ein ringförmiger, mechanisch betätigter Glasrührer. Das Versuchsobjekt befindet sich in einem dünnwandigen Kapillarröhrchen von etwa 1 mm Lumen (Schmelzpunktröhrchen), welches mit Kautschukringen an der Thermometerkugel befestigt ist.

Man bringt in dieses zunächst unten, ohne die Wand zu benetzen, einige Kubikmillimeter des reinen Lösungsmittels und taucht es in starke Kältemischung, so daß das Tröpfchen sofort erstarrt, befestigt es dann an dem Thermometer, setzt dieses in das unter den Schmelzpunkt vorgekühlte Bad und beginnt zu rühren (etwa 1 Hub/Sekunde, dann, wenn die Temperatur auf 0,2° unter den Schmelzpunkt gestiegen ist, dreimal so langsam). Mittels einer Lupe von langer Brennweite und einer kleinen Glühlampe beobachtet man nun den Schmelzpunkt, der daran erkennbar ist, daß sich oben die glatte Eisfläche in einen konkaven Meniskus verwandelt oder — bei größerer Weite — ein Flüssigkeitsring vom Rande her entsteht. Nach Ablesung des Thermometers wiederholt man diese Bestimmung, indem man dicht unterhalb des vorher gefundenen Punktes den Rührer ganz abstellt. Die Temperatur bleibt so minutenlang konstant. Hierauf kühlt man etwa 0,3° unter den zu erwartenden Gefrierpunkt der Lösung ab — der meist ungefähr bekannt sein wird — und bringt nach Abstellen des Rührers etwa 0,1° unter diesem eine etwa 3 mm hohe Schicht Lösung direkt auf das Eis[1]). Es treten dann an der Wand und am Eis Kriställchen auf und man beobachtet nunmehr wieder beim Steigen der Temperatur deren Schmelzung. Bei vorsichtiger Arbeit kann man so die Depression auf etwa $\pm$ 0,01° genau ermitteln.

Hygroskopische Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Eisessig und Phenol, ändern schon durch Spuren von Wasser, die sie während des Versuches aufnehmen, ihren Schmelzpunkt. Bei dem kleinen Molargewicht des Wassers haben auch kleine Mengen einen verhältnismäßig großen Einfluß. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat BECKMANN die Einrichtung Fig. 287 angegeben. Der Rührer ist durch eine erweiterte Röhre geführt, in welche während des ganzen Versuches trockene Luft geleitet wird, die oben zwischen dem Stiel des Rührers und der ihn umschließenden Röhre entweicht. In dem Kugelapparat F, welcher seitlich an die Führungsröhre angesetzt ist, befinden sich einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure; ein Überspritzen

Das Pipettenröhrchen soll vor dem Auslaufen etwa 10 Sekunden in der Kapillaren werden. Die Apparatur liefert R. GÖTZE, Leipzig.

wird durch das in der größeren Kugel befindliche Querblättchen verhindert. Die Luft wird einem kleinen Wassergebläse entnommen und mittels eines Trockenturmes vorgetrocknet. *E* ist ein Griff aus Gummi, *H* ein Heber zur bequemen Entfernung der Bodenflüssigkeit; die Schale *G*, in welcher der Apparat bei der Arbeit steht, nimmt überlaufende Flüssigkeit auf. Man lasse den Luftstrom nur langsam laufen.

Fig. 287.
mit Feuchtigkeitsschutz

Ein anderes Mittel, um den Zutritt von Feuchtigkeit abzuhalten, bildet der in Fig. 288 dargestellte Quecksilberverschluß. Zu demselben Zweck kann endlich ein elektromagnetisch betriebener Rührer (Fig. 289) dienen, der auch sonst (bei nichtwässerigen Lösungen) in vieler Hinsicht sehr bequem ist. Er besteht aus einem dünnen Eisenring, der vollständig mit Platinblech oder Email umkleidet ist und an zwei Platindrähten den eigentlichen Rührer, ebenfalls aus Platin oder aus Nickel, trägt. Um den Strom (Thermosäule, Akkumulator) im Elektromagneten (Fig. 290), dessen Pole den oberen Teil des Gefriergefäßes umschließen, periodisch zu schließen und zu unterbrechen, läßt BECKMANN den Unterbrecher durch ein MÄLZLsches Metronom betreiben. Billiger ist eine gewöhnliche Wanduhr, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, welcher abwechselnd zwei seitlich angebrachte Platinkontakte *p* berührt (Fig. 291) und dadurch periodisch den Strom des Akkumulators *A* im Elektromagneten *E* schließt. Um den Öffnungsfunken zu verringern, wird parallel zur Unterbrechungsstelle ein kleiner Kondensator *K* geschaltet, in der Figur ein elektrolytischer, über dessen Konstruktion im Kapitel über elektrische Leitfähigkeit nachzusehen ist. Der Elektromagnet soll mit seinen Polschuhen am

oberen Rande des ruhenden Rührers sitzen[1]). Einen brauchbaren Rotationsunterbrecher kann man auch aus einem billigen Spielzeugelektromotor für 2 Volt mit Vorschaltwiderstand herstellen, wenn man auf dessen Achse eine mit Kontaktkranz versehene Scheibe aufsetzt und den Strom über Schleiffedern führt.

Ähnliche Hilfsmittel, wie bei hygroskopischen Flüssigkeiten, wendet man bei sauerstoffempfindlichen Lösungen an; vgl. z. B. HELFF[2]).

Berechnung der Versuche. Die gefundene Gefrierpunktserniedrigung Δ ist bei demselben Lösungsmittel proportional der Konzentration in numeri-

Fig. 288. Rührer-dichtung

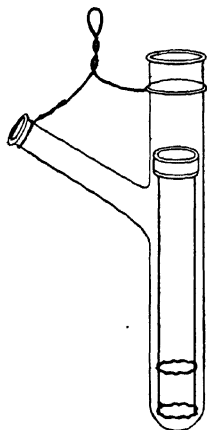



Fig. 289. Elektromagnetischer Rührer

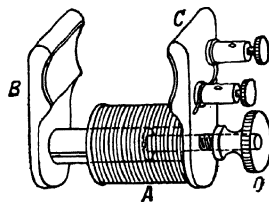



Fig. 290. Elektromagnet

Maße, d. h. dem Molenbruche n: $(n + N)$, was bei verdünnten Lösungen mit $n:N$ identisch wird. Ersetzt man n und N durch die Verhältnisse von Gewicht und Molargewicht (S. 366), so wird nach Zusammenfassung der Konstanten

wo M das Molargewicht des gelösten Stoffes, s dessen Gewicht in Grammen, L das Gewicht des Lösungsmittels in Kilogrammen und Δ die beobachtete

[1]) BECKMANN, Z. physikal. Ch. 44, 161. 1904. Andere Formen bei HANTZSCH, Z. physikal. Ch. 61, 257. 1908; ODDO u. SCANDOLA, ebenda 62, 243. 1908; LESPIEAU, Bl. Soc. chim. France (4) 3, 613. 1908. Über eine andere Schutzvorrichtung (übergebundene Schweinsblase) vgl. V. MEYER u. AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 701. 1888.

[2]) Z. physikal. Ch. 12, 196. 1893 (Phosphor als Lösungsmittel).

Temperaturerniedrigung ist; E ist eine Konstante, die von der Natur des Lösungsmittels abhängt (s. w. u.).

Die gesamte Molarkonzentration der Lösung, d. h. Mole Gelöstes auf 1000 g Lösung (m) resp. Mole Gelöstes im Liter Lösung (c), berechnet man nach den angenäherten Formeln

Fig. 291.

$$m = \frac{\Delta}{E} \qquad c = \varphi \frac{\Delta}{E},$$

wo φ das spezifische Volum des Lösungsmittels ist. Der osmotische Druck P des gelösten Stoffes bei der absoluten Temperatur T berechnet sich in Atmosphären

$$P = 0{,}082\, c\, T.$$

Ist der gelöste Stoff teilweise in k Bestandteile dissoziiert, so ergibt sich der Dissoziationsgrad a nach der Formel

$$a = \frac{M_{theor} - M_{gef}}{M_{gef}(k-1)} = \frac{\Delta_{gef} - \Delta_{theor}}{\Delta_{theor}(k-1)},$$

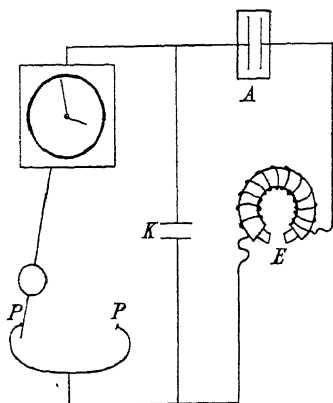
wo M_{theor} das sich aus der chemischen Formel ergebende Molargewicht ist. Ist der gelöste Stoff teilweise $r$fach polymerisiert, so ist der polymerisierte Bruchteil

$$\frac{r}{r-1} \cdot \qquad \overline{M_a} \qquad r-1 \quad \frac{\Delta_{theor} - \Delta_{gef}}{\Delta_{theor}}$$

Wasser und die sauerstoff-, speziell hydroxyl- und carboxylhaltigen aliphatischen Verbindungen haben als Lösungsmittel eine stärkere „dissoziierende Kraft" als die Kohlenwasserstoffe, haben aber ihrerseits die Neigung, in Kohlenwasserstoffen gelöst polymere Stoffe zu bilden (Beckmann).

In der folgenden Tabelle sind die Werte von E, sowie die Schmelztemperaturen t für eine Reihe der gebräuchlichsten Lösungsmittel zusammengestellt.

	E	
Wasser	1,860	0
Benzol	5,13	5,493 [1])
Naphthalin	6,9	80,1

[1]) Richards, J. Am. chem. Soc. 41, 2024. 1919. In 0,003° höher als in Luft, mit Wasser gesättigt 0,095° tiefer.

	E	t^0
Phenanthren	12,0	96,3
Phenol	7,3—7,8	42
Eisessig	3,9	16,67
Nitrobenzol	6,89 [1])	5,67 [2])
p-Toluidin	5,2	42
Urethan	5,1	49
Äthylenbromid	12,5	9,98 [3])
Formamid	3,90	1,82 [4])
Campher	40	174

Die Konstante E ist gleich $\frac{2\,T^2}{W}$, wo T die absolute Schmelztemperatur, W die Schmelzwärme des Lösungsmittels ist, so daß die Gefrierpunktserniedrigung, die ein Stoff von bekanntem Molargewicht hervorbringt, zur Ermittlung der Schmelzwärme des Lösungsmittels benutzt werden kann. Vgl. Kap. 13. Eisessig muß ganz trocken, Phenol farblos sein. Als Benzol verwende man nur das thiophenfreie „Benzol für Molargewichtsbestim-

Die Genauigkeit einer Molargewichtsbestimmung nach der obigen Methode[5]) beträgt rund 3%. Dementsprechend beträgt die Genauigkeit, mit der die Größen s, Δ, und L bestimmt werden müssen, rund 1%. Wird die Konzentrationsänderung durch Eisausscheidung berücksichtigt, so kann — insbesondere bei wässerigen Lösungen von Elektrolyten — der Fehler leicht auf 1% verringert werden.

Diese Korrektur läßt sich leicht berechnen. Ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, λ die Erstarrungswärme pro Gramm und ϑ die Überkaltung

[1]) ROBERTS u. BURY s. f. Zit., nach BECKMANN u. LOCKEMANN bei völliger Trockenheit 8,0—8,4. Z. physikal. Ch. **60**, 397. 1907.

[2]) MOLES, Z. physikal. Ch. 80, 531. 1912; ROBERTS u. BURY, J. chem. Soc. London **123**, 2037. 1923. BROWN u. BURY, ebenda **125**, 2219; SIDGWICK u. EWBANK, ebenda **125**, 2268. 1924.

[3]) MOLES, l. c.

[4]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **46**, 145. 1903; Z. anorg. Ch. **74**, 310. 1912. Weitere Daten bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl. 1923.—Mit Wasser gesättigtes Benzol (vgl. S. 386 Anm. 1) zeigt einen etwa 0,1° tieferen Gefrierpunkt. Es löst, wie auch andere organische Flüssigkeiten, viel Luft. Mit Stickstoff gesättigt z. B. müßte es um etwa 0,2° zu tief gefrieren. Wasserhaltige Lösungsmittel (Nitrobenzol, Formamid, Äthylenbromid, Essigsäure) geben falsche Resultate, sie sind eigentlich als Lösungsmittelgemische zu betrachten. Über die Theorie dieses Falles vgl. DRUCKER in GEIGER-SCHEEL, Handb. d. Physik, Bd. X, S. 453 u. 456. — Experimentelles bei MOLES u. GOMEZ, Z. physikal. Ch. **40**, 531. 1912; WINTHER, ebenda **60**, 563. 1907; SCHEUER, ebenda **72**, 512. 1910; WALDEN, Z. anorg. Ch. 74, 310. 1912. BROWN u. BURY, oben Anm. 2.

[5]) Über Präzisionsmessungen vgl. S. 389 ff.

in Celsiusgraden, so ist der Bruchteil r der Lösung, welcher bei Aufhebung der Überkaltung erstarrt, gleich $r = \frac{c}{\lambda} \cdot \vartheta$. Für Wasser ist $c = 1$, $\lambda = 79{,}67$; pro Grad Überkaltung konzentriert sich also die nachbleibende Lösung um $^1/_{80} = 1{,}25\%$, und statt des ursprünglichen Gehaltes p ist $p\left(1 + \frac{c}{\lambda}\vartheta\right)$ zu rechnen. Bei Äthylenbromid, Essigsäure, Benzol, Naphthalin beträgt $\frac{c}{\lambda}$ rund 1,1%, bei Nitrobenzol 1,6%, bei Phenol 2%, bei p-Toluidin 1%.

Ausfrieren fester Lösungen. Gewöhnlich friert reines Lösungsmittel aus. Wenn auch das erstarrte Lösungsmittel den zugesetzten Stoff löst, so scheidet sich beim Erstarren eine feste Lösung aus, deren Gehalt mit der Konzentration der flüssigen Lösung steigt. Das Molargewicht erscheint dann zu groß, und die einfachen Formeln zur Berechnung des Molargewichtes müssen sachgemäß korrigiert werden[1]). Die Formel $\Delta = E \cdot m$ ist dann zu ersetzen durch $\Delta = E \cdot (m_1 - m_2)$ wenn m_1 sich auf die flüssige, m_2 auf die feste Lösung bezieht.

Gefrierpunkte und Gefrierpunktserniedrigungen sehr konzentrierter Lösungen werden nach ROLOFF[2]) am besten derart bestimmt, daß man ähnlich wie bei Löslichkeitsbestimmungen die Zusammensetzung der Lösung ermittelt, welche bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht mit Eis ist. Die erforderlichen konstanten Temperaturen stellt man sich durch Kryohydrate her.

Die Berechnung des „Molargewichts" aus derartigen Bestimmungen an hochkonzentrierten Lösungen hat nur bedingten Sinn, da die Proportionalität zwischen Molarkonzentration und osmotischem Druck nur für verdünnte Lösungen vorhanden ist. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen aus dem Gefrierpunkt muß die Verdünnungswärme berücksichtigt werden. Über die genauen Formeln siehe ROLOFF (l. c.), wo Literaturhinweis auf die diesbezüglichen theoretischen Arbeiten von EWAN, DIETERICI, NERNST.

Gefrierpunktsbestimmungen mit Lösungsmittelgemengen. Die gleichen Bedenken sind auch gegen Molargewichtsbestimmungen in Lösungsmittelgemengen zu machen, wenn nur eine Komponente ausfriert, z. B. in Wasseralkoholgemengen. Man kann sich so helfen, daß man die Konstante der

[1]) Näheres u. a. bei BECKMANN, Z. physikal. Ch. 22, 609. 1897; ROTHMUND, ebenda 24, 705. 1897; DE KOCK, ebenda 48, 129. 1904.

[2]) Z. physikal. Ch. 18, 572. 1895.

Formel mit Hilfe eines „normalen" Stoffes empirisch bestimmt, doch ist auch dieses Verfahren theoretischem Bedenken ausgesetzt[1]).

Tiefe Temperaturen[2]). Man verwendet am besten ein WEINHOLDsches oder DEWARsches Gefäß (vgl. S. 138) als Kältebad, füllt es mit einem nicht gefrierenden Stoffe — Alkohol, Petroläther, Toluol — und kühlt mittels einer Kühlschlange. Zur Temperaturmessung benutzt man am besten ein Widerstandsthermometer oder eine Thermosäule (vgl. Kap. 19); es empfiehlt sich, mit geschlossenem Gefäß und elektrischem Rührer (S. 384) zu arbeiten.

Hohe Temperaturen. Oberhalb etwa 200° wird man oft den elektrischen Ofen als Heizbad benutzen (vgl. S. 151 ff.) und die Temperatur ebenfalls elektrisch messen[3]). Da E, falls die Schmelzwärme nicht auch groß wird, mit dem Quadrat der Temperatur wächst, so werden die Effekte bei gleicher Molarkonzentration erheblich größer als die der gewöhnlichen Lösungsmittel. Diesem Vorteil steht aber geringere Konstanz der Temperatur und größere Empfindlichkeit gegen Unreinheiten gegenüber[4]).

Genaueres Verfahren[5]). Die vorstehend beschriebene Methode ist hauptsächlich mit Rücksicht auf die Praxis des Laboratoriums ausgearbeitet worden, für welche die Anwendung möglichst geringer Stoffmengen bei mäßiger Genauigkeit der Ergebnisse wesentlich ist, da es sich in vielen Fällen nur um die Wahl zwischen den verschiedenen Vielfachen des empirischen Molargewichts handelt. Wird aber eine größere Genauigkeit gewünscht[6]), wie sie für theoretische Schlüsse speziell bei verdünnten wässerigen

---

[1]) Vgl. z. B. ABEGG, Z. physikal. Ch. 15, 256. 1894. S. auch Anm. 4 S. 387.

[2]) BECKMANN u. WAENTIG, Z. anorg. Ch. 67, 22. 1910; 74, 302. 1911.

[3]) Vgl. etwa MORGAN u. BENSON, Z. anorg. Ch. 55, 261. 1907; MORGAN u. OWEN, ebenda 56, 168. 1908; FOOTE u. LEVI, Am. chem. J. 37, 494. 1907; STERN, Z. physikal. Ch. 65, 667. 1907; F. M. JAEGER, Physikochem. Messungen bei höheren Temperaturen. MATTHEWS, J. Am. chem. Soc. 39. 1125. 1917.

[4]) Bei gewöhnlichen Temperaturen läßt sich dies schon beobachten. Mit Wasser kann man leicht auf 0,001° zuverlässig arbeiten, Benzol mit der dreimal so großen Depressionskonstanten gewährt durchaus nicht die dreifache Genauigkeit, sondern weniger. Noch weniger sicher arbeitet man mit Campher ($E = 40$).

[5]) NERNST u. ABEGG, Z. physikal. Ch. 15, 681. 1894; RAOULT, daselbst 27, 617. 1898; ABEGG, daselbst 20, 207. 1896; WILDERMANN, daselbst 19, 63. 1896; 46, 51. 1903; LOOMIS, Wied. Ann. 51, 500. 1894; 60, 527. 1897; Z. physikal. Ch. 32, 599. 1900; W. A. ROTH, Z. physikal. Ch. 79, 602. 1912; FLÜGEL, ebenda 79, 585. 1912; HAUSRATH, Ann. Physik (4) 9, 546. 1902; H. JAHN, Z. physikal. Ch. 50, 139. 1905; 59, 35. 1907; BEDFORD, Pr. Roy. Soc. 83 A, 459. 1910; HARKINS, HALL u. ROBERTS, J. Am. chem. Soc. 38, 2643, 2674. 1916; ADAMS, ebenda 37, 481. 1915; RODEBUSH, ebenda 40, 1204. 1918; HOVORKA u. RODEBUSH, ebenda 47, 1614. 1925; RANDALL u. VANSELOW, ebenda 46, 2418. 1924; 49, 647. 1927; ABEL, REDLICH u. v. LENGYEL, Z. physikal. Ch. 132, 189. 1928.

[6]) Oder ist die Erstarrungsgeschwindigkeit zu klein.

Lösungen erforderlich ist, so müssen zwei Fehlerquellen berücksichtigt werden, nämlich der Wärmeaustausch mit der Umgebung und die Konzentrationsänderung, welche durch das Ausfrieren des Lösungsmittels (vgl. S. 387) bedingt ist.

Die erste Fehlerquelle eliminiert man nach RAOULT am besten dadurch, daß man die Temperatur des Kältebades so wählt, daß die „Konvergenztemperatur" und die Gefriertemperatur zusammenfallen. Unter „Konvergenztemperatur" versteht man diejenige Temperatur, welche der Inhalt des Gefriergefäßes bei gegebenem Kältebad und gegebener Rührgeschwindigkeit, ohne zu gefrieren, annehmen würde.

Die Konvergenztemperatur hängt bei gegebenem Apparat in erster Linie von der Temperatur des Kältebades ab, derart, daß die Differenz zwischen beiden annähernd konstant ist. Beim BECKMANNschen Apparat von üblichen Dimensionen liegt z. B. für Temperaturen in der Nähe von 0° und für eine Rührgeschwindigkeit von etwa 1 Hub pro Sekunde die Konvergenztemperatur etwa 0,3° über der Badtemperatur. Die Abkühlungsgeschwindigkeit beträgt dann etwa 0,06° pro Minute für 1° Differenz.

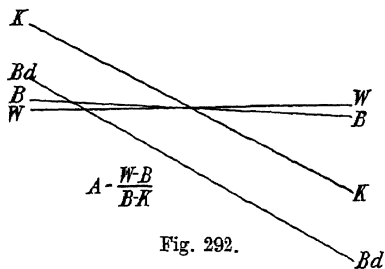



Fig. 292.

Konvergenztemperatur

Zwischen der beobachteten Gefriertemperatur (B), der wahren Gefriertemperatur (W) und der Konvergenztemperatur (K) besteht die Beziehung $W - B = A\,(B - K)$, wo A eine Konstante ist, welche angibt, um wieviel der beobachtete Gefrierpunkt sich ändert, wenn die Konvergenztemperatur um 1° geändert wird. Für wässerige Salzlösungen hat die Konstante A beim BECKMANNschen Apparat den Wert von etwa 0,0005° pro Grad. Fig. 292 zeigt graphisch die Beziehungen von W, B und K und der Badtemperatur (Bd). Aus Formel und Figur geht hervor, daß die beobachtete Gefriertemperatur mit der wahren identisch wird, wenn die beobachtete Gefriertemperatur mit der Konvergenztemperatur zusammenfällt. Die Korrektur fällt dann weg.

Die Gefrierapparate für genaue Messungen, wie sie von ABEGG, RAOULT, LOOMIS, PONSOT, HAUSRATH, ROTH, JAHN und anderen, vgl. S. 389, Anm. 5, angegeben worden sind, berücksichtigen mehr oder minder weit gehend diese Überlegung. Sie haben indessen den großen Nachteil, daß sie, sollen sie gute Resultate geben, Teil für Teil praktisch durchgeprüft werden müssen, da kleine Unterschiede der Arbeitsweise und der

Apparatform von erheblichem Einflusse auf Konvergenztemperatur, Thermometereinstellung usw. sein können. Mit diesen verfeinerten Instrumenten können Resultate erhalten werden, die untereinander in einer Serie vorzüglich zusammenstimmen, während ein anderer Experimentator andere, aber untereinander ebenfalls gut übereinstimmende Resultate erhält. Es empfiehlt sich jedenfalls, wenn man nach einer dieser Methoden arbeiten will, den Apparat empirisch zu eichen. Zu diesem Zwecke mißt man einfach Lösungen, von denen bekannt ist, daß sie von verschiedenen Autoren übereinstimmend mit der Theorie gefunden worden sind. Als Normalobjekt dieser Art ist Harnstoff in Wasser anzuraten. Die so gefundene Depressionskonstante lege man allen weiteren Versuchsberechnungen zugrunde, gleichviel, ob sie genau mit der theoretisch berechneten übereinstimmt. So erzielt man nicht nur gute Resultate, sondern erspart auch die Ermittlung von Einzelkorrekturen für verschiedene Teile des Apparates und der Arbeitsweise. Natürlich muß man stets möglichst in der gleichen Weise arbeiten.

Verfahren mit Analyse. Bequemer und bei sorgfältiger Arbeit ebenso genau ist das Verfahren, das WALKER und ROBERTSON[1]), sowie RICHARDS[2]) empfohlen haben. Man bringt in ein DEWAR-Gefäß, oder in Ermanglung dessen in ein mit irgendeinem Wärmeschutz versehenes Becherglas, geschabtes oder gestoßenes reines Eis, fügt die bis nahe an den Gefrierpunkt abgekühlte Lösung hinzu, vermischt beide Teile gut und setzt das Thermometer ein, das durch einen Deckel geführt sein kann. Vorher hat man in gleicher Weise reines Wasser untersucht. Während der — eventuell durch leichtes Klopfen beförderten — Thermometereinstellung kann gerührt werden, aber nur ab und zu, nicht fortdauernd, wie gewöhnlich; auch soll der Rührer nicht aus Metall bestehen. Nach der Ablesung entnehme man aus der Umgebung der Thermometerkugel etwas Lösung zur Analyse. Auch diese Anordnung kann empirisch geeicht werden (s. o.). Bequemer noch ist es, die Lösung selbst unter Rühren in einem passenden Gefäß teilweise gefrieren zu lassen und dann das feine Eis samt dem flüssigen Reste in das DEWAR-Gefäß zu gießen.

Der Vorteil dieses Verfahrens, das mit dem von RÜDORFF und anderen Experimentatoren der älteren Zeit benutzten fast identisch ist, besteht in der Verminderung des Wärmeaustausches mit der Umgebung, der Vermeidung der Rührwärme und der Ausnutzung der regulatorischen Wirkung großer Mengen von fein verteiltem Eis, durch die natürlich etwa

[1]) Ref. Z. physikal. Ch. 47, 373. 1904.

[2]) Z. physikal. Ch. 44, 563. 1903. Vgl. auch PRYTZ, Ann. Physik (4) 7, 882. 1902; ', Z. physikal. Ch. 18, 572. 1895; DRUCKER, Z. physikal. Ch. 96, 381. 1920.

noch vorhandene oder auftretende Wärmeeffekte viel schneller und sicherer kompensiert werden, als durch kleine, wie man sie bei den anderen Verfahren meist benutzt hat. Da genaue Messungen stets die nachträgliche Analyse erfordern, so liegt kein Grund vor, mit wenig Eis zu arbeiten.

Unter allen Umständen ist es vorteilhaft, mit einer Differenzmethode zu arbeiten (vgl. oben HAUSRATH, JAHN und besonders HALL und HARKINS), indem man Lösung und reines Lösungsmittel in den gleichen Kältemantel bringt. Die Temperatur wird dann mit einer Thermobatterie (vgl. Kap. 19) gemessen, deren Lötstellen abwechselnd in beiden Flüssigkeiten liegen. Dadurch entfallen mehrere Korrekturen. BEDFORD[1]) hat zu seinen sehr genauen Messungen zwei Widerstandsthermometer benutzt.

Die Genauigkeit, mit der Gefrierpunkserniedrigungen unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen reproduzierbar gemessen werden können, beträgt bei Quecksilberthermometern 0,001°—0,0005°. Deshalb müssen alle maßgebenden Größen mit einem entsprechenden Genauigkeitsgrad bekannt sein. Beträgt die Erniedrigung z. B. 0,1°, so müssen sowohl der Gradwert wie die Konzentration der Lösung auf etwa 0,1% genau bekannt sein. Die elektrischen Thermometer gestatten Differentialbestimmungen bis auf etwa 10^{-6} Grad genau auszuführen.

Die Siedemethode. Ein zweites Verfahren der Molargewichtsbestimmung beruht auf dem Satze, daß der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch die Auflösung anderer Stoffe proportional dem Gehalt und für molare Mengen verschiedener Stoffe um gleiche Beträge herabgesetzt wird.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche Dampfdruckbestimmungen nach der statischen Methode insbesondere bei Lösungen haben, ist bisher kein handliches und zuverlässiges Verfahren auf statischer Grundlage ausgebildet worden. Dagegen verdanken wir BECKMANN[2]) ein auf die Messung der Siedepunktserhöhung begründetes dynamisches Verfahren.

Die beiden neueren Formen des BECKMANNschen Siedeapparates unterscheiden sich wesentlich nur durch die Art des Wärmeschutzes gegen die Temperatur der Umgebung. Im übrigen können sämtliche Vorrichtungen, die weiter unten besprochen werden sollen, bei beiden Apparaten benutzt werden.

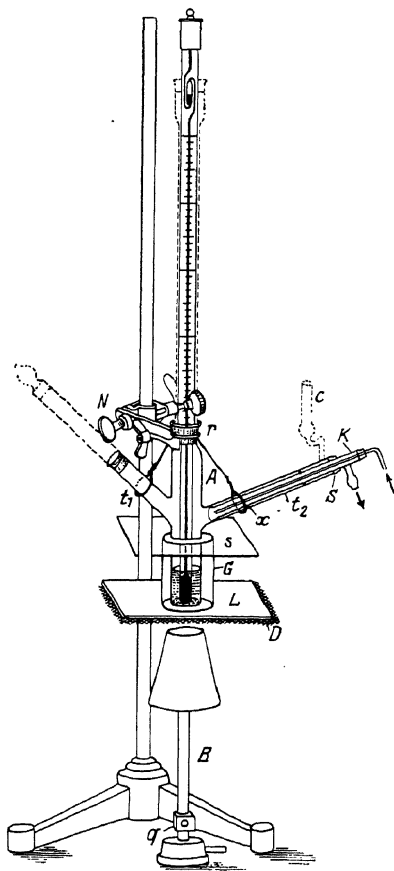
1. Der Apparat mit Luftmantel (Fig. 293) dient vorzugsweise für nicht allzu hoch siedende Flüssigkeiten (bis etwa 60°).

[1]) Pr. Roy. Soc. A 83, 459. 1910.

[2]) Z. physikal. Ch. 4, 593; 8, 223; 15, 661; 18, 492; 21, 245; 40, 129. 1902 und folgende Bände bis 79, 865. 1917.

Das Siedegefäß A hat die Gestalt eines Probierrohrs mit einem oder zwei seitlichen Stutzen. Der Luftmantel besteht aus einem resp. zwei konzentrischen beiderseits offenen Glaszylindern (G), die auf der Asbestpappenplatte L stehen und oben durch die Glimmer- oder Asbestpappenplatte S geschlossen sind. Die Öffnung der unteren Asbestplatte L ist durch ein Drahtnetz D geschützt, um den unteren Teil des Siedegefäßes der direkten Einwirkung der Flamme zu entziehen. Um Luftströmungen zu vermeiden, ist es gut, die Asbestplatten S und L angefeuchtet gegen die Glaszylinder aufzudrücken, damit sich ringförmige Nuten in den Platten bilden. Denselben Zweck erreichen aufgeklebte Ringe aus Asbestpappe. Es ist gut, die Durchtrittsstelle des Siedegefäßes durch die Platten L und S mit Asbestwolle oder durch einen auf das Siedegefäß aufgewickelten Streifen Asbestpapier zu dichten[1]).

Siedeapparat mit Luftmantel

2. Der BECKMANNsche Apparat mit Dampfmantel aus Porzellan ist in Fig. 294 abgebildet. Der Mantel wird mit einer einige Zentimeter hohen Schicht des Lösungsmittels, außerdem einigen Granaten Ton- oder Specksteinstückchen zur Erleichterung des Siedens beschickt. Er sitzt auf einem Heizkasten C aus Asbestpappe, welcher mit mehreren Asbestringen und Drahtnetzen versehen ist, welche nach Bedarf die Wärme mehr dem Siedegefäß A oder mehr dem Siedemantel zuzuführen gestatten. Um aufsteigende

[1]) Über Verwendung eines kleinen Dampfdruckthermometers vgl. A. W. MENZIES, J. Am. chem. Soc. 43, 2309, 2314. 1921.

Luftströmungen längs des Siedegefäßes zu verhindern, wird das Siedegefäß auch hier mit einem Streifen Asbestpapier umwickelt, so daß es mit Reibung in den Hohlraum des Siedemantels paßt. Um das Sieden kontrollieren zu können, sind die Mäntel von horizontalen Röhren durchsetzt, welche mit aufgekitteten Glimmerplättchen versehen sind (Fig. 295). An Stelle der Porzellanmäntel sind vielfach die durchsichtigen, aber zerbrechlicheren Glasmäntel im Gebrauch.

Fig. 294. Siedeapparat mit Dampfmantel

3. An dieser Stelle sei auch der Siedeapparat mit elektrischer Heizung erwähnt (BIGELOW). Als Wärmeschutz dient ein Wattemantel oder besser ein WEINHOLD-DEWARsches Vakuumgefäß. In Fig. 296 ist *a* der Vakuummantel, *b* das Siedegefäß, *c* der Heizdraht aus Platin, *d* Watte oder Asbestwolle, welche das Entstehen von Luftströmungen verhindert. BECKMANN hat später die Heizspirale auf Glas in den Gefäßboden eingeschmolzen[1]). Wendet man Wechselstrom hoher Frequenz an, so kann man auch mit Elektrolytlösungen arbeiten[2]). Vgl. auch KNECHT und BATES[3]).

Die Behandlung des Thermometers ist ganz dieselbe wie beim Gefrierverfahren, nur hat man zu berücksichtigen, daß man ein paar Grade Spielraum nach oben haben muß. Das überschüssige Quecksilber wird daher bei einer Temperatur abgeschleudert, die 5°—6° über dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels liegt.

Die wesentlichste Bedingung bei der Ausführung der Versuche liegt im richtigen Sieden. BECKMANNS Verdienst um die Siedemethode besteht wesentlich darin, daß er durch bewußte Anwendung von Siedeerleichterern und Füllmaterial Siedepunkte auch bei eingetauchtem Thermo-

---

[1]) BECKMANN, Z. physikal. Ch. 63, 187. 1908.
[2]) BECKMANN, Z. physikal. Ch. 78, 177. 1912.
[3]) J. chem. Soc. London 101, 1189. 1912.

meter zu bestimmen lehrte. Das Wichtigste hierüber ist bereits S. 284 gesagt. In den älteren Apparaten benutzte Beckmann als Siedeerleichterer einen am Boden des Siedegefäßes eingeschmolzenen dicken Platindraht dessen Einschmelzstelle man von außen zweckmäßig durch ein aufgeklebtes Stückchen Asbestpapier schützt[1]). Als Füllmaterial dient dann eine etwa 4—5 cm hohe Schicht gereinigter Tariergranaten. Neuerdings werden sowohl als Siedeerleichterer wie als Füllmaterial, falls die Lösung das verträgt, Granaten, Porzellankugeln und Glasperlen oder auch die S. 290 besprochenen Platintetraeder benutzt, von denen im allgemeinen etwa 20 bis 30 Stück genügen, um die Überhitzung aufzuheben. Das Siedegefäß kann dann entsprechend kürzer sein. Den elektrischen Siedeerleichterer (s. o.) wird man im allgemeinen nicht anzuwenden brauchen, doch kann er unter besonderen Bedingungen, z. B. bei Versuchen unter stark vermindertem oder variablem Druck, ferner bei Dauerversuchen, gute Dienste leisten. Das Sieden muß kontinuell, **kräftig, fast stürmisch sein,** weil sonst infolge mangelhafter Rührung die Temperatur nicht genügend definiert ist. Das Füllmaterial darf die Thermometerkugel nicht berühren. Man reguliert die Flammenhöhe sowie die Menge des Füllmaterials so lange, bis eine kleine Änderung der Flammenhöhe sowie eine Zugabe von Füllmaterial keine merkliche Änderung des Siedepunktes bewirkt[2]).

Fig. 295. Dampfmantel. Vertikalschnitt

Fig. 296. Sied elektr. Heizung

Eine wesentliche Bedingung für die Konstanz der Thermometereinstellung ist die Reinheit des Lösungsmittels. Wasserhaltiger Äther zeigt z. B. einen langsam steigenden Siedepunkt, da der stationäre Zustand, welcher einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Äther zu Wasser in Dampf und Flüssigkeit entspricht, sich nur langsam herstellt. Durch

[1]) Bei häufigem Gebrauch ist es zweckmäßig, die Einschmelzstelle auch von innen durch etwas Glas- oder Asbestwolle vor Ritzen durch Füllmaterial zu schützen.

[2]) Vgl. Beckmann, Z. physikal. Ch. 21, 248. 1896.

rasches Arbeiten, eventuell unter Berücksichtigung des dauernden Temperaturanstieges, kann man auch bei verunreinigten oder sich allmählich zersetzenden Lösungsmitteln brauchbare Resultate erhalten[1]). Das Diagramm eines derartigen Versuches hat die Gestalt Fig. 297.

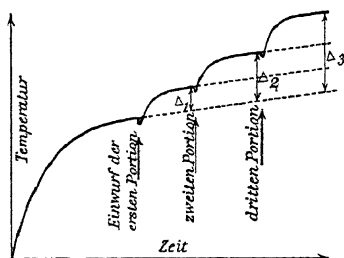



Fig. 297. Thermometeranstieg

Beim reinen Lösungsmittel ist die Temperatureinstellung in etwa zehn Minuten, nach jedesmaligem Einwerfen der Substanz in etwa fünf Minuten erfolgt. Beim Ablesen begnüge man sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,005°, was bei einer Siedepunktserhöhung von 0,2° immer noch weniger als der durchschnittliche Fehler einer gewöhnlichen Molargewichtsbestimmung (3—6%) ist. Bei sehr genauen Messungen müssen alle aus dem Schutzmantel herausragenden Teile des Siedegefäßes sorgfältig gegen Luftzug geschützt sein. Daß die Heizflammen stets gegen Luftzug geschützt werden müssen, ist selbstverständlich.

Die Konstanz der Thermometereinstellung hängt besonders bei kleinen Flüssigkeitsmengen sehr wesentlich vom Kühler[2]) ab. Bei gewöhnlichen LIEBIG-Kühlern tropft die kondensierte Flüssigkeit ab und ein empfindliches Thermometer schwankt dann in demselben Takt, wie die kalten Tropfen in die Flüssigkeit gelangen. Dadurch, daß man einen passend geformten inneren Kühler (Fig. 298) anwendet, kann das periodische Abfließen in ein stetiges verwandelt werden. Der innere Kühler ist zu diesem Zweck an seinem unteren Ende abgeflacht und mit einigen Führungswarzen versehen und wird so befestigt resp. eingehängt, daß sein unteres Ende die Innenwand des Rohres berührt. Das Einführen der Substanz erfolgt in diesem Fall entweder bei herausgenommenem Kühler oder besser durch einen

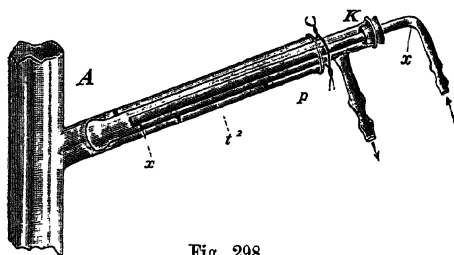



Fig. 298. Innenkühler

[1]) Vgl. BECKMANN, Z. physikal. Ch. 21, 251. 1896.

[2]) Bei Lösungsmitteln, die bei Zimmertemperatur fest sind, z. B. Naphthalin, muß der Kühler mit Wasser von einer Temperatur betätigt werden, welche über dem Schmelzpunkt liegt.

besonderen Stutzen, während bei gewöhnlichen Kühlern das Einführen des Stoffes durch das Kühlrohr erfolgt[1]).

Über die Art und Weise des Hereinbringens der Substanz gilt mutatis mutandis das S. 380 Gesagte, nur ist zu erwähnen, daß man die Flüssigkeitspipetten zweckmäßig mit einem längeren Schnabel versieht (Fig. 299), damit sie durch den Kühler hindurchreichen. Beim Siedeverfahren ist es häufig bequem, feste Stoffe in Gestalt von Pastillen hineinzubringen. Die Benutzung der Pastillenpresse (Fig. 300) ist aus der Figur ohne weiteres verständlich. Die erste resp. die ersten Pastillen werden verworfen, da sie meist verunreinigt sind. Das Instrument ist stets sofort nach Gebrauch

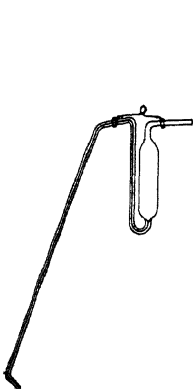



Fig. 299. Wägepipette

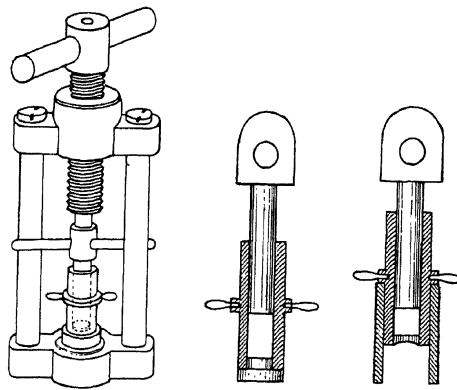



Fig. 300

zu reinigen, zerlegt im Exsikkator aufzubewahren und beim Gebrauch nicht zu stark zu beanspruchen, weil der Stempel dadurch verbogen werden kann.

Als Verschlüsse der Siederöhren können in den meisten Fällen gut getrocknete Korkstopfen dienen, die man zur Sicherheit mit dem betreffenden Lösungsmittel vorher extrahieren kann. Auch Gummistopfen können verwendet werden, wenn man die Flüssigkeitsdämpfe nicht bis zum Stopfen gelangen läßt. Dies kann unter anderem durch Verlängern der Rohre (vgl. S. 393, die punktierten Linien) erreicht werden, ferner durch die S. 290f. beschriebenen Einrichtungen.

[1]) Andere Verbesserungen dieser Art bei Smits, Z. physikal. Ch. 39, 387. 1901.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach einer Formel, die der für die Gefrierpunktserniedrigung völlig analog ist: ist Δ die Siedepunktserhöhung, s die Menge der Substanz, L die des Lösungsmittels und M das gesuchte Molargewicht der Substanz, so ist

$$M = E \frac{s}{\Delta L}.$$

Die Konstante E hat folgende Werte[1]):

		Siedepunkt
Äthyläther	2,10	35° C
Benzol	2,70	80
Chloroform	3,9	61
Schwefelkohlenstoff	2,40	46
Essigsäure	3,00	118
Äthylalkohol	1,17	78
Äthylacetat	2,70	75
Aceton	1,70	56
Wasser	0,519	100
Äthylenbromid	6,43	132
Anilin	3,22	182
Phenol	3,04	132
Nitrobenzol	5,02	207

Die Werte ändern sich etwas mit dem Druck; sie gelten für mittleren Barometerstand.

Störend können Änderungen des Barometerstandes während eines Versuches sein (vgl. S. 291). Bezeichnet man mit B den mittleren Barometerstand, mit dB die Zunahme des Barometerstandes bei der Siedepunktsbestimmung der Lösung, verglichen mit dem Barometerstande bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels, mit m das Molargewicht des Lösungsmittels in Dampfform, so lautet die korrigierte Formel

$$M = E \cdot \frac{s}{L\left(\Delta - 1000 \frac{dB}{B} \cdot \frac{E}{m}\right)}$$

Man macht sich von dem Einfluß der Barometerschwankungen frei, wenn man während des ganzen Versuchs in einem zweiten Apparat reines Lösungsmittel sieden läßt[2]).

Eine fernere Korrektur ist an L anzubringen: Die Lösung im Siedegefäß ist konzentrierter als nach der Wägung sich ergibt, da ein Teil des Lösungs-

[1]) Weitere Angaben bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl., 1923.

[2]) Vgl. SMITS, Z. physikal. Ch. 39, 387. 1901; auch R. MEYER u. DESAMARI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2809. 1909; BECKMANN, Z. physikal. Ch. 78, 734. 1912.

mittels während des Siedens teils als Dampf, teils als herabrieselnde Flüssigkeit im Kühler enthalten ist. Hierfür ist eine Korrektur von rund 0,2 g bei Wasser 0,35 g von dem Gewicht des Lösungsmittels in Abrechnung zu bringen. Zur Kontrolle tut man gut, nach beendetem Versuch die Lösung zurückzuwägen, um etwaige größere Verluste durch Verdampfen feststellen zu können.

Bei Anwendung eines Manostaten (vgl. S. 291) kann man auch unter anderem als atmosphärischem Drucke messen. Näheres enthalten die dort zitierten Abhandlungen von Drucker, Beckmann u. a. Die Konstanten E können aus Dampfdruckkurven oder gemessenen Verdampfungswärmen berechnet oder auch empirisch ermittelt werden. Man wird Gebrauch von diesen Einrichtungen machen, wenn der gelöste Stoff die normale Siedetemperatur des Lösungsmittels nicht verträgt.

Die gesamte Molarkonzentration der Lösung sowie der osmotische Druck lassen sich durch Formeln berechnen, welche den auf S. 386 mitgeteilten ganz analog sind.

Ebullioskopie mit strömender Lösung. Bei manchen Lösungen, und besonders reinen Lösungsmitteln, ist das „Stoßen" auch mittels der bisher beschriebenen Hilfsmittel kaum zu beseitigen. Cottrell[1]) hat deshalb den Beckmannschen Apparat so abgeändert, daß die Thermometerkugel nicht eingetaucht ist, sondern etwas höher hängt und von einem Strome der siedenden Flüssigkeit überspült wird. Sein Apparat ist von anderen Experimentatoren[2]) modifiziert worden, zum Teil für Arbeiten mit kleinen Mengen oder unter höherem Druck. Eine einfache und wirksame Form[3]) zeigt Fig. 301.

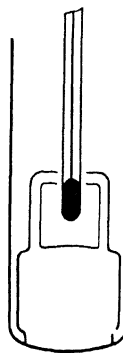



Fig. 301. Sieden mit strömender Lösung

In das Siedegefäß wird ein am besten aus Glas geblasener Einsatz gestellt, der unten offen (Glasfüßchen) und, wenn nötig, etwas beschwert ist. Er trägt oben zwei Rohransätze, die etwas über das Flüssigkeitsniveau hervorragen und zwischen deren nach innen kurz umgebogenen Enden sich

[1]) J. Am. chem. Soc. **41**, 721. 1919.

[2]) Washburn u. Read, J. Am. chem. Soc. **41**, 729. 1919; Spencer, J. Am. chem. Soc. **43**, 301. 1921; Swietoslawski u. Romer, Bl. Soc. chim. France (4) **35**, 542. 1924; **41**, 717. 1927; Z. physikal. Ch. **130**, 286. 1927; C. r. 188, 256, 392. 1929; Rieche, Ber. chem. Ges. **59**, 2181. 1926; E. Sucharda u. B. Bobranski, ref. Chem. Ztrblt. **7**, II, 719; H. Rupe u. N. Wassilieff, Helv. chim. Acta **11**, 713. 1928.

[3]) F. Rusch, Ann. Physik (4) **85**, 647. 1928. — Siehe auch A. W. Menzies, J. Am. Soc. **43**, 2314. 1921.

das Thermometergefäß befindet. Die siedende Flüssigkeit wird dort in kurzen Intervallen über die Kugel getrieben, stößt sie, so erfolgt auf dem Wege durch die Röhren Temperaturausgleich, bevor die überhitzte Substanz an das Thermometer gelangt. Die Thermometerkugel muß so tief stehen, daß sie noch durch den Dampf- oder Luftmantel vor Wärmeverlust geschützt bleibt. Die Anordnung verhindert auch sicher, daß kaltes Kondensat an das Thermometer kommt.

Ebullioskopie mit kleinen Mengen. Für den Fall, daß nur sehr wenig von der zu lösenden Substanz zur Verfügung steht, hat PREGL[1]) den BECKMANNschen Apparat in kleiner Form konstruiert, welche nur 1,5 cm³ Lösung braucht. Diese Anordnung verlangt sehr genaues Einhalten bestimmter Arbeitsbedingungen.

Lösungsmittelgemenge. Auch für gemengte flüchtige Lösungsmittel kann die Siedemethode unter Umständen verwendet werden.

Die Konstante E hängt dann natürlich vom Mischungsverhältnis ab und nimmt, wenn beide Lösungsmittel normale Dämpfe geben und die Mischungswärme Null ist, den durch die lineare Mischungsregel bestimmten Wert

$$E = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 q + E_2 (1 - q)}$$

an, wo E_1 und E_2 die bei der gleichen Temperatur den Komponenten zukommenden Konstanten und q den Gewichtsbruch des Bestandteils 1 der Mischung bedeuten. Man kann dies auch so ausdrücken

$$w$$

wo w durch die einzelnen Verdampfungswärmen nach

$$w = q \cdot w_1 + (1 - q)\, w_2$$

ist[2]). Abgesehen von den erwähnten Vorbehalten ist noch nötig, daß der gelöste Stoff das Partialdruckverhältnis nicht ändert[3]).

---

[1]) Beschreibung in ABDERHALDENS Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, Heft 4. Mikroformen für die COTTRELLsche Anordnung (vgl. S. 347) bei A. RIECHE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2181. 1926; SUCHARDA u. BOBRANSKI, ref. Chem. Ztrblt. **1927**, II, 719.

[2]) NERNST-ROLOFF, Z. physikal. Ch. **11**, 1. 1893; betr. der Verdampfungswärmen der Gemische TYRER, J. chem. Soc. London **101**, 1104. 1912.

[3]) Dies ist im allgemeinen nicht zu erwarten. Vgl. DRUCKER u. WEISSBACH, Z. physikal. Ch. **117**, 209. 1925. W. TEUBNER, Diss. Leipzig 1929.

Lösungen flüchtiger Stoffe. Die Formeln für Siedepunktserhöhungen auf S. 399 ff setzen voraus, daß der gelöste Stoff nicht flüchtig ist. Hat er aber einen merklichen Dampfdruck, so ist die Berechnung, analog wie beim Mitausfrieren in fester Lösung (S. 388), anders zu führen. Es tritt dann[1]) an Stelle des Totaldruckes (gewöhnlich Atmosphärendruck) der Partialdruck des Lösungsmittels, welcher durch besondere Versuche ermittelt werden muß, und an Stelle der Konzentration des gelösten Stoffes die um die durch die Dampfbildung verbrauchte Menge verminderte Konzentration. Beide Werte erhält man durch Ermittlung der Zusammensetzung des Dampfes (vgl. darüber Kapitel „Löslichkeit").

Abweichungen von der Proportionalität zwischen Siedepunktsänderung und Konzentration weisen auch hier darauf hin, daß dem gelösten Stoff in der Lösung ein anderes Molargewicht zukommt als im Dampf[2]).

Bestimmung der Siedepunktserhöhung durch die Dampfstrommethode. Wenn man in eine Lösung den Dampf ihres Lösungsmittels einleitet, so kondensiert er sich darin so lange, bis sie die eigene Siedetemperatur erreicht hat, weil dann ihr eigener Dampfdruck dem des um die Siedepunktserhöhung niedriger siedenden reinen Lösungsmittels gleich ist. Weiteres Ein- und Durchleiten des Dampfes ändert dann die Temperatur nicht mehr. Auf diesem Prinzip beruht das von Sakurai[3]) angegebene, von Landsberger[4]) und Beckmann[5]) und anderen weiter ausgebildete Verfahren, welches wir hier nach Beckmanns Angaben beschreiben.

Das Siedegefäß (Fig. 302) besteht aus zwei Hauptteilen, einem unteren, welches das Lösungsmittel (etwa 20 cm^3) enthält, und einem oberen für die Lösung. Das untere Gefäß hat einen Seitenansatz für die Luftkapillare für Siedeerleichterung, welche zugleich als Sicherheitsrohr dient. Von hier geht der Dampf durch ein Rohr in das obere Gefäß, aus diesem austretender Dampf wird im Kühlrohr kondensiert und läuft von da durch einen Heber in das untere Gefäß zurück. Das obere Gefäß ist zylindrisch und hat eine Volumteilung, welche die durch Kondensation verursachte Konzentrations-

[1]) Theoretische Behandlung solcher Fälle zuerst bei Nernst, Z. physikal. Ch. 8, 110. 1891. Spätere Literatur zitiert in der allgemeinen Erörterung von Beckmann u. Liesche, ebenda 98, 438. 1921.

[2]) Vgl. Nernst, Z. physikal. Ch. 8, 16. 1891; Beckmann, daselbst 17, 110. 1893; 58, 543. 1907 und später.

[3]) J. chem. Soc. London 61, 994. 1892.

[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 458. 1898.

[5]) Z. physikal. Ch. 40, 144. 1902; 44, 161. 1903; 53, 137. 1905; 63, 210. 1908. Dort auch Zitate anderer Autoren. Ferner Rosanoff, Lamb u. Breithut, ebenda 66, 349. 1909.

änderung abzulesen erlaubt. Diese muß natürlich in Rechnung gestellt werden.

Zu Beginn des Versuches braucht das obere Gefäß nicht mit Lösungsmittel beschickt zu sein, man kann so viel hineindestillieren lassen, wie nötig ist (indem man sie durch Drehen des Kühlereinsatzes direkt hineinfließen macht). Die Untersuchungssubstanz wird nach Abstellen der Heizung durch den Seitentubus eingebracht. Das Siederohr ist lang genug, um mehrere Verdünnungen mit verschiedenen Lösungsmittelmengen herzustellen, ohne daß neue Substanz eingebracht wird; man beginnt also hier mit der höchsten Konzentration. Es ist aber dazu nötig, die Siedeerhöhung auf den gleichen Flüssigkeitsstand des reinen Lösungsmittels zu beziehen, weil die feinen Thermometer je nach der Füllhöhe einen anderen Stand anzeigen. Um diesen für jedes Thermometer verschiedenen Effekt der Füllhöhe zu bestimmen, ist stets für jedes Lösungsmittel erst der Stand des Nullpunktes bei unveränderter Siedetemperatur, aber verschiedener Füllhöhe zu ermitteln; aus der so gefundenen Korrektionsskala findet man dann durch Interpolation den Wert für die jeweilig untersuchte Lösung. (Die Dichtedifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel bleibt hierbei außer Betracht, kann aber bei großem Konzentrationsintervall doch zur Geltung kommen.) Um die Konzentrationen zu bestimmen, eicht man vor dem Versuche die Höhenskala durch Volumbestimmung bei eingesetztem Thermometer mittels Einfüllen gemessener Flüssigkeitsvolumina.

Fig. 302. Sieden mit strömendem Dampf

Die Anordnung gewährt ungefähr die gleiche Genauigkeit wie die oben beschriebene[1]).

[1]) Die ältere Anordnung von LANDSBERGER kann mit den gebräuchlichen Apparaten der Laboratoriumsdestillation zusammengestellt werden: sie verlangt aber wesentlich

A. W. MENZIES[1]) hat eine andere Arbeitsweise beschrieben, die nach weiterer Ausbildung wohl praktische Bedeutung gewinnen kann.

Methode der Dampfdruckerniedrigung. Das statische Verfahren ist in neuerer Zeit von BARGER[2]) und von RAST[3]) so weit ausgebildet worden, daß es, wenn auch mit einigem Zeitaufwande, dafür aber unter Verwendung sehr geringer Stoffmengen, brauchbare Resultate liefert. Man bringt die zu untersuchende Lösung in ein ganz dünnes Kapillarrohr und von ihr durch eine kurze Luftsäule getrennt eine zweite Säule einer Vergleichslösung passender Konzentration im gleichen Lösungsmittel, und stellt dann fest, nach welcher Richtung ein Transport des Lösungsmittels erfolgt. Durch Auswechseln der Vergleichslösung findet man diejenige Konzentration, welche mit der unbekannten gleichen Dampfdruck hat, woraus sich molare Konzentration und nach S. 366 Molargewicht sofort ergeben. Nach RAST nimmt man aus Glasrohr dünn ausgezogene Röhrchen von 0,5 mm Durchmesser, läßt von einer Seite her durch Eintauchen die Lösung, dann eine kleine Luftblase (etwa 3 mm) und dann die Vergleichslösung eintreten und schmilzt nach Ausziehen in der Sparflamme beiderseits derart ab, daß die beiden Säulen sich nicht freiwillig verschieben können. Hierauf befestigt man sie auf einer mit einer Marke versehenen Glasplatte, legt sie in eine lange flache Schale — Glasplatte mit aufgekitteten Stäben — und bedeckt sie mit Wasser. Unter einem Mikroskop mit Okularteilung wird dann beobachtet, welche Säule wächst: diese hat die höhere Konzentration. In einem zweiten Röhrchen vergleicht man dann mit einer anderen Konzentration und fährt damit fort, bis die Vergleichslösungen von höherer und tieferer Konzentration einander hinreichend nahekommen. Die Versuchsdauer hängt vom Dampfdrucke des Lösungsmittels ab und beträgt einige Stunden bis mehrere Tage. Steht die Wahl frei, so nimmt man leichtflüssiges Lösungsmittel — Petroläther, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff. Zweckmäßig ist es, die Vergleichslösungen mit einem farbigen Stoffe, z. B. Azobenzol, her-

mehr Lösungsmittel. Vgl. dazu auch SIEVERTS in STAEHLERS Handb. der anorgan.-chem. Arbeitsmethoden. Bd. III.

[1]) Z. physikal. Ch. **76**, 231. 1912; J. Am. chem. Soc. **32**, 1615. 1910.

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1754. 1904; J. chem. Soc. London **85**, 286. 1904; **87**, 1042, 1756. 1905.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1979. 1921; Z. physiol. Ch. **126**, 100. 1923. Es ist noch nicht sicher festgestellt, ob der Ausgleich durch Destillation oder etwa durch Diffusion längs der Wandschicht erfolgt; für die Anwendung der Methode hat dies keine Bedeutung, vgl. auch SSADIKOW u. MICHAILOW, ref. Chem. Ztrblt. **1924**, II, 1960, sowie die ausführliche Darstellung von RAST im „Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden", Abt. III, Teil A, Heft 4.

zustellen, um Irrtümer zu vermeiden. Hat man oft solche Bestimmungen zu machen, so hält man eine Skala von Vergleichslösungen vorrätig.

Differentialmessungen dieser Art kann man auch an einem Tropfen der Lösung machen, der an einer Quarzfederwaage (vgl. Kap. 3, S. 96) in einem Raume aufgehängt ist, wo sich gesättigter Dampf des Lösungsmittels befindet[1]).

Das statische Verfahren mit Manometer konnte auch für gewöhnliche Temperaturen neuerdings genügend empfindlich gemacht werden[2]), ist jedoch immer noch recht umständlich, da die Apparate luftleer gemacht werden müssen[3]).

Das dynamische Verfahren kann in zweierlei Gestalt ausgeführt werden: entweder man verbindet den BECKMANNschen oder einen ähnlichen Siedeapparat mit Pumpe, Windkessel und Manometer und mißt den Druckunterschied, welcher erforderlich ist, damit Lösung und Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur sieden[4]), oder man benutzt die Methode der Mitführung (vgl. S. 333ff.).

Dieses Verfahren ist von J. WALKER[5]) für wässerige, später von WILL und BREDIG[6]) für alkoholische Lösungen ausgearbeitet worden. Es beruht auf der Tatsache, daß die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einem indifferenten Gase proportional ihrem Dampfdruck ist.

Man läßt einen Strom eines indifferenten Gases nacheinander durch zwei Kaliapparate (Fig. 246, S. 335) mit der zu untersuchenden Lösung und darauf durch zwei ebensolche Kaliapparate mit dem reinen Lösungsmittel treten. Das Gas sättigt sich zuerst auf den Dampfdruck der Lösung und nimmt aus dem Lösungsmittel dann den zur vollständigen Sättigung fehlenden Anteil Dampf auf.

Bei Lösungsmitteln mit großem Molargewicht tritt Sättigung nur relativ langsam ein; man wird dann ein möglichst leichtes Gas (Wasserstoff, Knall-

---

[1]) R. WH. GRAY u. H. WHITAKER, ref. Chem. Ztrblt. **1927**, I, 1340.

[2]) FRAZER u. LOVELACE und andere, Z. physikal. Ch. **89**, 155. 1914; J. Am. chem. Soc. **36**, 2439. 1914; **38**, 315. 1916; **42**, 1793. 1920; **43**, 102. 1921; **45**, 2930. 1923. Vgl. ältere Untersuchungen von A. SMITS, Z. physikal. Ch. **39**, 404. 1902. Weitere Literatur bei JÜTTNER, ebenda **38**, 76. 1901.

[3]) Über die Fehlerwirkung der adsorbierten Luft vgl. MENZIES, J. Am. chem. Soc. **42**, 1951. 1920 (sowie S. 241).

[4]) Vgl. NOYES u. ABBOTT, Z. physikal. Ch. **23**, 63. 1897; GOODWIN u. BURGERS, ebenda **28**, 99. 1899; BECKMANN, FUCHS u. GERNHARDT, l. c.

[5]) Z. physikal. Ch. **2**, 602. 1888.

[6]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1084. 1889; vgl. auch ORNDORFF u. CARRELL, J. physical Chem. **1**, 753. 1898; KRAUSKOPF, ebenda **14**, 489. 1910; DERBY, u. GUTSCHE, J. Am. chem. Soc. **36**, 793. 1914.

gas, gereinigtes Leuchtgas) möglichst langsam durchleiten müssen und mehrere Absorptionsapparate mit Lösung und Lösungsmittel hintereinander anwenden. Die fast vollständige Gewichtskonstanz des letzten Apparates mit Lösüngsmittel resp. Lösung ist ein wertvolles Mittel, um die vollständige Sättigung kontrollieren zu können. Es ist vorteilhaft, den gesamten Dampf durch ein Absorptionsmittel zu absorbieren: wenn der Apparat dicht war, muß die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels gleich der Summe der Gewichtsabnahmen von Lösung und Lösungsmittel sein[1]).

Bezeichnet man mit G_L den Gewichtsverlust der Lösung, mit G_M den des reinen Lösungsmittels, ferner mit P_L und P_M die Dampfdrucke von Lösung resp. Lösungsmittel, so ist die relative Dampfdruckerniedrigung

Da der Druck und mithin das Volum des Gases, welches aus dem letzten Gefäß mit Lösung austritt, merklich verschieden sein kann vom Druck beim Verlassen des Lösungsmittels, so müssen die entsprechenden Drucke genau gemessen und in Rechnung gesetzt werden.

Hierin liegt die Hauptschwierigkeit des Verfahrens.

Die Formel hat die Gestalt

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M},$$

wo B_L der Druck des Gas- und Dampfgemenges beim Austritt aus der Lösung, B_M beim Austritt aus dem Lösungsmittel ist. Ebenso muß die Volumzunahme durch Zutritt von Dampf bei flüchtigen Lösungsmitteln berücksichtigt werden.

Die vollständige Formel lautet:

$$= 1 - \cdot$$

Der Dampfdruck des Lösungsmittels P_M tritt rechts in einem Korrektionsgliede aüf und kann daher aus Tabellen entnommen werden.

[1]) Zu vermeiden ist Anwesenheit von adsorbierenden Oberflächen — wie Filter aus Glaswolle oder Asbest — zwischen den Gefäßen (vgl. MENZIES, J. Am. chem. Soc. 42, 978. 1920, wo auch Literaturzitate zu finden sind). Über die Analyse des Dampfes mittels des Gas-Interferometers vgl. E. BERL u. RAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1829. 1924.

Der relativen Dampfdruckerniedrigung ist der Molenbruch $\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L.-Mittel} + \text{Mole Gelöstes}}$ und bei verdünnten Lösungen das Verhältnis $\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L.-Mittel}}$ proportional, woraus sich alle übrigen Größen ergeben.

Da die relative Dampfdruckverminderung von der Temperatur in ziemlich weitem Umfange unabhängig ist, so braucht man nicht während der ganzen über 6—12 Stunden sich erstreckenden Versuchsdauer die Temperatur unveränderlich zu erhalten. Wohl aber müssen die Apparate zu jeder Zeit untereinander gleiche Temperatur haben. Man hat daher Sorge zu tragen, daß die Apparate keinen plötzlichen und einseitigen Temperatureinflüssen ausgesetzt werden, und umgibt sie zu diesem Zwecke mit Schutzwänden von schlechten Wärmeleitern oder setzt sie auch vollständig in ein großes Wasserbad.

Taupunktmethode. Wird ein Dampf auf Sättigungstemperatur gebracht, so kondensiert er sich entweder in fester oder in flüssiger Form. Gibt also eine Lösung Dampf des Lösungsmittels bei der Temperatur t' unter dem Partialdruck p' ab und trifft dieser auf eine Wand, welche dauernd auf der Siedetemperatur t des reinen Lösungsmittels unter diesem Drucke p' gehalten wird, so wird er sich niederschlagen, weil er für diese Temperatur über reinem Lösungsmittel gesättigt ist. Der zugehörige Sättigungsdruck $p = p'$ ist aus Tabellen oder Formeln bekannt. Man läßt eine Lösung sieden und bringt in den Dampf ein blankes Metallrohr, dessen Temperatur von innen her in genau einstellbarer Weise von oberhalb t' an so lange erniedrigt wird, bis bei t außen ein eben erkennbarer Beschlag auftritt. Damit ist die wohlbekannte Taupunktsbestimmung zu einer Differentialmethode ausgestaltet, welche direkt die Siedepunktserhöhung $t' - t$ liefert. Nach J. W. MC BAIN und C. S. SALMON[1]) arbeitet man wie folgt.

In einem durchsichtigen Thermostaten (Fig. 303) von genau bekannter Temperatur befindet sich das die Lösung enthaltende weite Glasrohr G, welches oben mit dem Stopfen S_1 verschlossen ist. In diesem sitzen ein auf Hochglanz poliertes Silberrohr A und das Absaugrohr, welches beliebige Totaldrucke herzustellen erlaubt. A trägt seinerseits den Stopfen S_2 mit einem Thermometer und Röhren $R\,R'$, welche zu einem zweiten willkürlich

[1]) J. Am. chem. Soc. **42**, 428. 1920; Pr. Roy. Soc. A **97**, 45. 1920. Vorher CUMMINGS, J. chem. Soc. London **95**, 1772. 1909. Siehe ferner CARRIÈRE u. DUCASSE, C. r. **183**, 1281. 1926; A. N. C. BENNETT, J. physical Chem. **31**, 890. 1927; J. R. J. Pr. physic. Soc. London **40**, 249. 1928.

und rasch veränderlichen Thermostaten führen und, von dort mittels einer kräftigen Pumpe dauernd durchspült, in A eine bekannte willkürliche Temperatur aufrecht erhalten. Man beobachtet seitlich, ob sich auf A ein Beschlag bildet, und verändert die Temperatur in A bis dies eintritt.

Die Messung gelingt auf etwa 0,01° genau. Dies entspricht bei Wasser und der von den Verfassern angewendeten Versuchstemperatur von 90° einer Bestimmung der osmotischen Konzentration auf 0,02 Mol/kg.

Um die Beobachtung zu verschärfen, haben Mc Bain und Salmon den unteren Rand von A so präpariert, daß dort kein Beschlag auftrat. Man erhält dann eine Kontrastwirkung. Vielleicht würde dies auch dadurch erreichbar sein, daß man die Wandstärke von A durch eingesetzte Metallringe nach oben zu vergrößert, so daß A bei Temperaturänderung nicht sofort überall die gleiche Temperatur annähme.

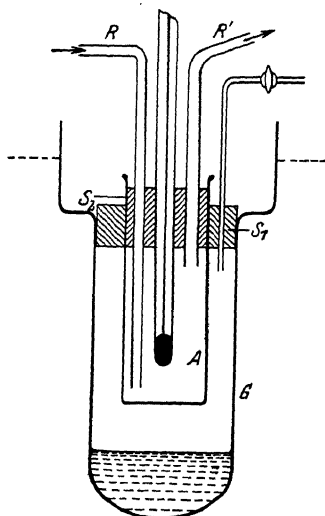



Fig. 303. Taupunktsbestimmung

Fig. 304. Reifpunktsbestimmung mit strömdem

Statt dieser statischen Anordnung kann man, allerdings mit größerem Substanzaufwande, die folgende dynamische nach v. Halban und Siedentopf[1]) benutzen, bei welcher die mit Dampf beladene, also etwa nach dem Verfahren von J. Walker (s. S. 404) vorbehandelte, Gasmasse durch ein Rohr mit Temperaturgefälle strömt (Fig. 304). Dort, wo gerade die Kondensationstemperatur besteht, scheidet sich Reif aus. Das Verfahren ist zunächst auf Abscheidung festen Stoffes eingerichtet und liefert deshalb den Dampfdruck selbst auf Grund der Sublimationskurve, wird sich aber auch für Siedepunktsbestimmungen benutzen lassen. Außerdem eignet es sich noch für andere Zwecke.

[1]) Z. angew. Ch. 40, 661. 1927; vgl. auch M. Holtzmann, Physikal. Z. 25, 443. 1942; 27, 114. 1926. — Der Apparat kann fertig von der Deutschen Gold- u. Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. bezogen werden.

Ein Messingstab *M* (60 cm lang, 2,5 cm dick) taucht unten bis zu einer Marke *U* in ein Bad *K* von passender tiefer Temperatur (Äther-Kohlensäure), oben ist es in einen Behälter *W* eingelötet, mit dem es konstant auf höherer Temperatur (Eis) gehalten wird. Umgeben ist es von einem 5 cm weiten Glasrohr *R*, das oben und unten mittels Kautschukringstopfens *S'* geschlossen ist. Das Versuchsgas tritt durch eine Kühlschlange (*S*) ein und wird in *W* auf dessen Temperatur gebracht. Strömungsgeschwindigkeit für diese Verhältnisse etwa 5 Liter/Minute. Es passiert vor dem Eintritt nach *R* ein Lochsieb *E* zwecks gleichförmiger Verteilung der Strömung, ebenso ist eine entsprechende Einrichtung *A* vor der Ableitungsstelle unten angebracht. Die Mitte des Stabes trägt eine fein eingeritzte Teilung und ist auf Hochglanz poliert (eventuell vergoldet). Sein oberes Ende ist ausgebohrt und enthält etwas Quecksilber, so daß auch ein Thermometer eingesetzt werden kann.

Man läßt erst trockene[1]) Luft (oder das scharf getrocknete Versuchsgas) durchtreten, um alles Wasser zu entfernen, füllt dann die Kühlbäder und leitet das Versuchsgas ein. Es bildet sich nunmehr von unten her ein Reifmantel aus, der nach etwa $^1/_2$ Stunde bei einer Marke halt macht. Man liest diese ab, senkt sie eventuell, zwecks Wiederholung, durch Einführung trockener Luft und läßt sie sich dann neubilden.

Die Eichung erfolgt mit Gas von bekanntem Gehalte. (Hierbei kann man auch, durch Erhöhung der Konzentration, die Grenze nach oben verschieben und dann nach unten gehen lassen, wodurch man zwei Grenzwerte erhält, zwischen denen der richtige liegt.) Man stellt auf Grund einer Reihe von Werten mit verschiedenen Gehalten an Dampf eine Kurve auf und liest aus dieser unbekannte Werte ab.

Die Anordnung ist für beliebige Stoffe verwendbar, jedoch immer nur für einen[2]). Die erreichbare Genauigkeit beträgt im Mittel einige Prozent. Sie eignet sich besonders für sehr kleine Konzentrationen, wo andere Methoden versagen, und für Dauerkontrolle, z. B. bei technischen Feuchtigkeitsmessungen.

[1]) „Trocken" bedeutet hier allgemein „frei von kondensierbaren Dämpfen, speziell dem Versuchsdampfe."

[2]) Nach Angabe der Verfasser kann man, bei Kenntnis des Gehaltes nach Gewicht, auch Dampfdrucke so bestimmen. Hierzu braucht man den Temperaturverlauf im Stabe. Dieser dürfte sich auch in besonderer Messung mittels Thermoelemente festlassen (vgl. Wärmeleitung, Kap. 10, S. 315ff.).

Dreizehntes Kapitel

Kalorimetrische Arbeiten

Allgemeines. Die bei chemischen oder physikalischen Vorgängen auftretenden oder verschwindenden Wärmemengen ergeben sich meist als Produkt der Temperaturänderung, welche der messende Apparat, das Kalorimeter, erfährt, und der Wärmekapazität desselben, und die Genauigkeit des Ergebnisses ist von der Genauigkeit jeder dieser beiden Größen in gleicher Weise abhängig. Es nützt daher nichts, wie es oft geschehen ist, die Temperaturänderung mit großer Genauigkeit zu messen, wenn die Wärmekapazität schlecht bekannt ist, und umgekehrt.

Prinzipiell sind verschiedene Meßverfahren möglich; man kann bei bekannter Kapazität C die Temperaturänderung Δt bestimmen oder auch den Wärmeeffekt meßbar so kompensieren, daß die Temperatur konstant bleibt. Es gibt auch Fälle, wo der Wärmeeffekt keine Temperaturänderung bewirkt (Schmelzwärme, Verdampfungswärme), dann verändern sich andere Größen, z. B. das Volumen des Objektes, und die Wärmemenge kann an diesen Veränderungen gemessen werden. Umgekehrt lassen sich natürlich darauf Kalorimeterkonstruktionen begründen (siehe Eiskalorimeter).

Über die Messung der Temperatur ist das vierte Kapitel nachzusehen. Für kalorimetrische Zwecke erweisen sich Quecksilberthermometer als geeignet, bei welchen ein Grad in 100 Teile geteilt ist.

Sehr bequem für kalorimetrische Zwecke sind die Beckmannschen Thermometer (mit variabler Quecksilberfüllung), über deren Behandlung im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen Näheres mitgeteilt worden ist.

Die Untersuchung kalorimetrischer Thermometer hat bezüglich des Kalibers und des Gradwertes zu erfolgen. Dies wird am besten durch Vergleich mit einem geprüften Normalthermometer ausgeführt, wobei man darauf achtet, daß ein möglichst großer Teil der Skala untersucht wird.

Da die vorbeschriebenen Thermometer nur für die Messung von Temperaturänderungen, nicht für die Bestimmung absoluter Temperaturhöhen dienen, so ist die Anbringung eines Eispunktes (mit Hilfe einer kleinen Erweiterung der Kapillare), der sich vielfach auf kalorimetrischen Thermometern vorfindet, überflüssig und kann fortbleiben.

Anklopfen vor der Ablesung, um kapillare Widerstände zu überwinden, und womöglich Ablesen bei ansteigender Temperatur sind auch hier wichtige Bedingungen zur Erlangung genauer Ergebnisse. Bei Thermometern mit sehr enger Kapillare wird am besten das Thermometer während des ganzen Versuches dauernd von der Seite her erschüttert, wozu man sich u. a. eines elektromagnetisch betriebenen Hammers bedienen kann.

Am geeignetsten für kalorimetrische Zwecke sind Widerstandsthermometer und thermoelektrische Elemente. Die Widerstandsthermometer ermöglichen eine sehr große Genauigkeit der Temperaturmessung und geben bei geeigneter Wicklung des Widerstandsdrahtes besser die mittlere Temperatur des Kalorimeters an als die Quecksilberthermometer; auch sind sie wegen Vermeidung der Fadenkorrektion, Trägheit und des Klopfwerks vorzuziehen[1]). Dasselbe gilt von Thermoelementen, wenn sie nicht einzeln, sondern als Batterien verwendet werden (vgl. dazu Kap. 18).

Genauigkeit kalorimetrischer Messungen. Wegen der Schwierigkeit, den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung in Rechnung zu bringen, ferner wegen der Unsicherheit in der Kenntnis der Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Inhalt, endlich wegen der den Quecksilberthermometern anhaftenden Fehlerquellen ist der Fehler einer kalorimetrischen Bestimmung nur schwer kleiner als 1‰ zu machen und kann bei Nichtberücksichtigung dieser Einflüsse 1% und mehr betragen[2]).

Die genauesten bis heute gemachten Messungen gehen bis auf 0,3, äußerstenfalls bis auf 0,1‰.

Kalorimeter. Die Schwierigkeit der Beschaffung großer Mengen der zu kalorimetrischen Versuchen erforderlichen reinen Stoffe legt die Benutzung kleiner Mengen und dementsprechend kleiner Kalorimeter nahe, doch muß betont werden, daß in der Anwendung zu kleiner Kalorimeter eine der wesentlichsten Fehlerquellen älterer Arbeiten liegt. Nach den speziell dahin gerichteten Untersuchungen BERTHELOTS ist es nicht praktisch, unter ½ Liter Inhalt des Kalorimeters herunterzugehen; bei kleineren ist die Abhängigkeit ihres Wärmezustandes von der Umgebung so groß, daß eine sichere Berechnung der Korrektion für die Strahlung in vielen Fällen nicht mehr gut möglich ist.

Je nach ihrer Anwendung ist das Material der Kalorimeter sehr verschieden. Das beste von allen ist Platin wegen seiner Unveränderlichkeit und geringen Wärmekapazität. Für sehr viele Zwecke reicht man mit dem billigeren Nickel aus, welches ohne weiteres sich anwenden läßt, wenn es mit Wasser, neutralen oder alkalischen Lösungen in Berührung kommt. Ziemlich weit gelangt man mit Kalorimetern aus Silber, welches man an den Stellen, welche mit Flüssigkeit in Berührung kommen, vergolden kann. Die im übrigen recht brauchbaren Glaskalorimeter (Bechergläser) sind — bei der erwünschten geringen Wandstärke — für viele Zwecke zu zerbrech-

---

[1]) W. JAEGER u. H. v. STEINWEHR, Z. Instr. **26**, 241. 1906; **27**, 117. 1907.

[2]) Näheres über Genauigkeit im allgemeinen, über Korrektionen und deren Abhängigkeit von den einzelnen Teilen der Apparatur bei W. P. WHITE, The modern Calorimeter (New York, 1928).

lich und leiden ferner an dem Übelstand, daß wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases die Temperatur des von Flüssigkeit nicht benetzten Randes besonders unsicher bekannt ist. Durch Abschneiden des umgebogenen Randes kann diese Fehlerquelle verringert werden. Bei Dewar-Gefäßen kommt sie sehr deutlich zur Geltung.

Die Form der Kalorimeter ist ziemlich ausnahmslos eine zylindrische von kreisförmigem, gelegentlich elliptischem Querschnitt. Es ist unter allen Umständen ratsam, das Kalorimeter mit einem Deckel aus passendem Material zu versehen (vgl. darüber S. 432, bei Fig. 315), um die Verdampfung des wässerigen Inhaltes, welche eine bedeutende Ursache für Temperaturänderungen ist, nach Möglichkeit einzuschränken; aus demselben Grunde empfiehlt es sich, die Zylinder mehr hoch als breit zu machen, doch darf man darin mit Rücksicht auf den Wärmeaustausch auch nicht zu weit gehen.

Ein sehr wichtiger Bestandteil jedes Kalorimeters ist der Rührer, welcher die Aufgabe hat, eine beständige Vermischung des Inhaltes und dadurch eine möglichst vollkommene Ausgleichung der Temperatur in jedem Augenblicke zu bewerkstelligen. Je nach dem allgemeinen Aufbau hat der Rührer verschiedene Formen.

Bei kurz dauernden Versuchen und Messungen von geringer Genauigkeit genügt es meist, den Kalorimeterinhalt mit dem Thermometer vor jeder Ablesung durchzurühren; das Thermometer wird freibeweglich so aufgehängt, daß die Kugel um ein geringes über dem Boden des Gefäßes schwebt[1]). Bei genauen Versuchen muß man sich eines besonderen Rührers bedienen; im allgemeinen wird durch einen auf- und abgehenden Rührer eine vollkommenere Durchmischung erzielt als durch einen rotierenden, jedoch ist bei diesem die Verdampfungsgefahr geringer. Man benutzt dann mit Vorteil einen Propellerrührer, der in einem vertikalen, oben und unten offenen Rohre einen von unten nach oben gerichteten Strom erzeugt.

Von den verschiedenen Formen der auf- und abgehenden Rührer ist die einfachste die einer Platte, welche den Querschnitt des Kalorimeters nahezu ausfüllt und mit den erforderlichen Öffnungen zum Durchlassen des Thermometergefäßes und etwaiger anderer, in das Innere reichender Apparate versehen ist. Bedeutend vollkommener wird die Rührwirkung, wenn man mehrere Platten übereinander anbringt, in denen außer den Durchlässen noch kleine Löcher angebracht sind.

[1]) In gut gerührten Flüssigkeiten darf das Thermometer ziemlich nahe unter der Oberfläche angebracht sein. Zu hoch steht es erst, wenn seine Anzeige von der Intensität der Durchmischung abhängt (White, l. c.).

Von Berthelot ist ein schraubenförmiger Rührer angegeben worden, welcher sehr gelobt wird; er ist allerdings in der Herstellung schwieriger und daher teurer[1]).

Der Betrieb des Rührwerkes geschieht nur bei einzelnen Versuchen mit der Hand; bei einigermaßen fortgesetzter Arbeit ist ein mechanischer Antrieb durchaus wünschenswert. Für diesen Zweck können starke Uhrwerke, kleine elektromagnetische Motoren, Turbinen u. dgl. dienen (vgl. S. 139 ff), von denen man durch eine Schnur ohne Ende die Drehung auf eine Stufenscheibe überträgt; durch entsprechende Wahl der Scheibendurchmesser kann man bei gegebener Geschwindigkeit des Motors leicht das erforderliche Tempo hervorbringen. Um die Hubhöhe eines auf- und abgehenden Rührers zu regeln, dient eine verstellbare Kurbel, die sich auf sehr verschiedene Weise herstellen läßt. Einfach und bequem ist es, an der Schnurscheibe eine Schiene anzubringen (Fig. 305), welche um a drehbar und mittels einer Schraubenmutter festklemmbar ist, während bei b der Stift der Kurbel sich befindet. Je nach der Lage, welche man der Schiene erteilt, kann man ihre Hubhöhe von Null bis zu ihrer doppelten Länge verändern (Hubhöhe $= 2 \cdot cb$).

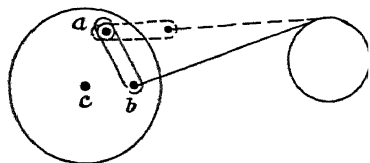



Fig. 305. Verstellbarer Exzenter für

Die Übertragung der Kurbelbewegung auf den Rührer erfolgt mittels Schnur und Rollen, wobei man durch ein Gegengewicht das Gewicht des Rührers so weit fortnimmt, als mit der erforderlichen Geschwindigkeit des Sinkens des Rührers vereinbar ist.

Bei sehr genauen Messungen muß die Rührgeschwindigkeit konstant sein (wegen der durch Reibung entwickelten Wärme). Es ist dann zweckmäßig, am Motor einen Zentrifugalregulator anzubringen, der beim Überschreiten einer gewissen Geschwindigkeit den Strom bei Elektromotoren oder die Gaszufuhr bei Heißluftmotoren usw. unterbricht[2]).

Die Wärmekapazität des Kalorimeters. Der zweite Faktor, dessen Kenntnis zur Berechnung eines kalorimetrischen Ergebnisses notwendig ist, die

[1]) Über dessen Behandlung sowie über mancherlei praktische Winke bei kalorischen Messungen siehe das (bis auf den theoretischen Teil) sehr empfehlenswerte Büchlein von Berthelot: „Praktische Anleitung zur Ausführung thermo-chemischer Messungen", deutsch von Siebert. Leipzig 1893. J. A. Barth. Über Prüfung der Wirksamkeit eines Rührers vgl. W. A. Roth, Z. physikal. Ch. 110, 57. 1924.

[2]) Vgl. Smale, Wied. Ann. 57, 219. 1896. S. a. S. 141.

Wärmekapazität des Kalorimeters[1]), setzt sich aus der Wärmekapazität des Apparates und seines Inhaltes zusammen. Hier handelt es sich zunächst um den ersten Wert.

Die Wärmekapazität — das Produkt von Masse und spezifischer Wärme c — resp. eine Summe solcher Produkte, falls mehrere Stoffe ihre Temperatur ändern — hängt ihrerseits von der Temperatur ab. Dies muß, falls die Temperaturänderung hinreichend groß ist, berücksichtigt werden. Ist die wahre spezifische Wärme eines Stoffes c_0 bei t_0, und c_w bei t_1, so pflegt man c_w durch eine Reihenformel darzustellen

$$c_w = c_0 + \alpha (t_1 - t_0) + \beta (t_1 - t_0)^2 + \gamma (t_1 - t_0)^3 \ldots$$

Da nun diese Größen meist nicht unter Konstanthaltung von t gemessen, sondern aus endlichen Temperaturänderungen $t_1 - t_0$, $t_2 - t_0$ abgeleitet zu werden pflegen, so erhält man aus der Division der gesamten Wärmezu- oder -abfuhr mit der Temperaturänderung nicht c_w bei t_1 oder bei t_2, sondern einen davon etwas abweichenden Wert c_m, die mittlere spezifische Wärme zwischen t_1 und t_0 (oder t_2 und t_0). Diese steht zu c_0 bei t_1 (und entsprechend bei t_2 usw.) in der allgemeinen Beziehung

$$c_m = c_0 + \frac{\alpha}{2} (t_1 - t_0) + \frac{\beta}{3} (t_1 - t_0)^2 + \frac{\gamma}{4} (t_1' - t_0)^3 \ldots$$

wo die konstanten Koeffizienten α, β, $\gamma \ldots$ mit denen von c_w übereinstimmen. Hiernach ist die Umrechnung von c_m in c_w leicht zu bewerkstelligen.

Bei Gasen muß man außerdem die spezifische Wärme bei konstantem Volum c_v und die bei konstantem Drucke c_p unterscheiden, ferner auch die der gesättigten Dämpfe (vgl. Lehrbücher der Thermodynamik).

Ist c die spezifische Wärme des Materials, aus welchem das Kalorimeter nebst Rührer besteht, und g das Gewicht der an der Temperaturänderung beteiligten Stücke, so beträgt die Wärmekapazität des Kalorimeters cg, welche Größe als Konstante der Wärmekapazität des Inhaltes hinzuzufügen ist. In den meisten Fällen bestehen einzelne Teile des Kalorimeters aus verschiedenem Material, so daß eine Summe von Gliedern $c_1 g_1 + c_2 g_2 + c_3 g_3 \ldots$ an Stelle des einfachen Produktes zu berechnen ist. Von den in Betracht kommenden spezifischen Wärmen seien folgende für Zimmertemperatur angeführt:

---

[1]) Unter Wärmekapazität wird hier wie weiterhin das Produkt aus der spezifischen Wärme und dem Gewicht des Materials verstanden, resp. bei einem zusammengesetzten Systeme die Summe aller derartigen Produkte.

Aluminium	0,214
Platin	0,0320
Quecksilber	0,0332
Silber	0,0556
Messing	0,091
Kupfer	0,0911
Neusilber, Manganin, Konstantan	0,094—0,098
Nickel	0,106
Eisen	0,105—0,109
Stahl	0,114
Gewöhnliches Glas	0,19
Thermometerglas (16III, 59III)	0,20
Porzellan	0,26

Die Zahlen gelten für reine Metalle bei 18°; bei 100° ist die spezifische Wärme des Quecksilbers um 1% kleiner, die der übrigen Substanzen größer, und zwar bei Nickel um 9%, bei den übrigen Metallen und Legierungen um 2—5%.

Am meisten Schwierigkeit macht es, die Wärmekapazität des Thermometers zu ermitteln, da man das Glas- und Quecksilbergewicht nicht einzeln ermitteln kann. Hier hilft der günstige Umstand, daß, auf gleiche Volume berechnet, die Wärmekapazität von Glas und Quecksilber praktisch gleich, nämlich rund 0,47 pro Kubikzentimeter ist[1]). Man braucht daher nur das Volum der Thermometerkugel zu bestimmen, um durch Multiplikation mit 0,47 den gesuchten Wert zu erhalten. Die Ausführung dieser Messung gestaltet sich einfach derart, daß man auf der Zentigrammwaage ein Becherglas mit Wasser tariert, das Thermometer mittels eines Stativs bis zur Ansatzstelle des Quecksilbergefäßes einsenkt und die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Becherglas infolge des Auftriebes erfährt, oder daß man in einen Meßzylinder mit Wasser eintaucht. Der Wert ist bei Einschlußthermometern zu klein, weil auch ein Teil des Glasmantels und des Kapillarrohrs mit erwärmt werden. Diese kleine Korrektur ist schwer abzuschätzen. Bei den speziell für kalorimetrische Zwecke angefertigten Stab-Thermometern soll vom Fabrikanten das Gewicht des Glases und des Quecksilbers angegeben werden. Man kann die Wärmekapazität des Thermometers endlich auch dadurch ermitteln, daß man es als Kalorifere (s. u.) benutzt, d. h. auf eine bekannte höhere Temperatur bringt und die Wärmemenge bestimmt, welche es einer gegebenen kleinen Wassermenge mitteilt.

Eine gewisse Unsicherheit ergibt sich bei allen diesen Bestimmungen daraus, daß nicht sämtliche Teile des Kalorimeters in unmittelbarer Be-

[1]) Diese Beziehung beschränkt sich nicht auf Glas und Quecksilber, sondern gilt näherungsweise auch für viele andere, namentlich feste Stoffe.

rührung mit dem flüssigen Inhalt stehen; insbesondere der obere Rand und der Deckel des Kalorimeters[1]), ein Teil des Stieles, an welchem der Rührer befestigt ist, und der obere Teil des Thermometers nehmen an den Temperaturänderungen nur durch Leitung und daher mehr oder weniger unvollständig teil. Hier gilt die allgemeine Regel, die zweifelhaften Teile so klein als möglich zu machen. Im übrigen fällt der hier zu befürchtende Fehler bei Flüssigkeitsmengen von mehr als 500 g und großer Füllhöhe wohl kaum mehr ins Gewicht, und man kann sich ganz wohl mit Schätzungen behelfen, ohne Fehler befürchten zu müssen, die 0,001 der gesamten Wärmekapazität erreichen. Man vermeidet diese Unsicherheit, die besonders bei Glaskalorimetern wegen der unvollkommenen Wärmeleitung erheblich werden kann, durch empirische Bestimmung der Wärmekapazität für eine bestimmte Höhe der Flüssigkeitsfüllung, indem man entweder einen Körper von bekanntem Wärmeinhalt zugibt oder das Kalorimeter elektrisch erwärmt (vgl. S. 437).

Viel größer ist der Einfluß, welchen die Wärmekapazität des flüssigen Kalorimeterinhaltes auf das Endergebnis übt, um so mehr als die spezifische Wärme verschiedener Flüssigkeiten nicht immer genau bekannt ist. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn das Kalorimeter mit Wasser gefüllt ist. Zwar bedingt die sehr hohe Wärmekapazität des Wassers entsprechend geringere Temperaturänderungen für gleiche Wärmemengen; da aber die Herstellung sehr empfindlicher Thermometer heute nicht mehr schwierig ist, und die zu befürchtenden Fehler viel weniger in der mangelnden Empfindlichkeit dieser als in dem Temperaturaustausch des Kalorimeters mit seiner Umgebung zu suchen sind, so fällt dieser Umstand wenig ins Gewicht, während die leichte Herstellbarkeit reinen Wassers und die genaue Kenntnis seiner spezifischen Wärme und ihrer Änderung mit der Temperatur von ausschlaggebender Wichtigkeit sind.

Von anderen Flüssigkeiten scheinen sich in erster Linie Toluol, Dekalin und Xylol wegen ihrer geringen spezifischen Wärme[2]) (zirka 0,4), ihres geringen Dampfdruckes und der Leichtigkeit, mit der sie in größeren Mengen genügend rein zu erhalten sind, als kalorimetrische Flüssigkeiten zu eignen[3]). Leider ist ihre spezifische Wärme, sowie deren Temperaturkoeffizient noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt, was jedoch bei empirischer Kapazitätsbestimmung nicht von Bedeutung ist, wenn man unter gleichen Be-

[1]) Betr. der Deckel siehe S. 432.

[2]) Die kleine spezifische Wärme kann aber auch nachteilig sein. Denn die cet. par. bewirkte größere Temperaturänderung vergrößert den Wärmeaustausch (s. u.) und die Abhängigkeit von der Umgebung.

[3]) Vgl. SCHOTTKY, Z. physikal. Ch. 64, 425. 1908.

dingungen wie bei den definitiven Versuchen arbeitet. Auch Quecksilber und Paraffinöl (paraffinum liquidum album) können verwendet werden, dieses aber nur mit Hilfe eines stark wirkenden rotierenden Rührers. Bei Temperaturen über 100° erhitzt man es zweckmäßig vorher einige Zeit auf höhere Temperatur, um die leichter flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Das von GRIFFITHS vorgeschlagene, sehr sorgfältig untersuchte Anilin hat den Übelstand, daß geringe Änderungen des Wassergehaltes sehr große Änderungen in der spezifischen Wärme bedingen und es sich leicht oxydiert.

In vielen Fällen, insbesondere denen, wo es sich um Reaktionen in verdünnten Lösungen handelt, dienen die fraglichen Lösungen selbst als kalorimetrische Flüssigkeiten, und die beobachtete Temperaturänderung muß mit ihrer spezifischen Wärme multipliziert werden. Die Thermochemiker haben nur in seltenen Fällen, nämlich wenn konzentriertere Lösungen zur Verwendung kamen, sich die Mühe der Bestimmung dieser spezifischen Wärme genommen, und sich meist mit annähernden Annahmen geholfen. Diese bestehen bei THOMSEN[1]) darin, daß er die Wärmekapazität der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers setzt. Man erreicht hierdurch in vielen Fällen eine ganz befriedigende Annäherung an die Wahrheit, doch können auch Fehler bis zu 3% bei Lösungen auftreten, die 100 Mol Wasser auf ein Mol gelösten Stoffes enthalten, also etwa einhalb normal sind, und zwar ebenso im positiven wie im negativen Sinne. Solche Fehler überschreiten oft weit die von der Thermometerablesung herrührenden und sollten nach Möglichkeit vermieden werden. Da sie für die gleiche Reaktion im umgekehrten Verhältnis der Verdünnung stehen, so können sie durch Anwendung möglichst verdünnter Lösungen stark eingeschränkt werden, wodurch neben den theoretischen Vorteilen (vollständigere elektrolytische Dissoziation) noch praktische in der Verminderung der erfroderlichen Substanzmengen bei der Möglichkeit, große Flüssigkeitsmengen anwenden zu können, erreicht werden. Die Anwendung von $^1/_{10}$- bis $^1/_{20}$-Normallösungen unter Benutzung eines in 0,001 geteilten Thermometers ermöglicht z. B. noch die Bestimmung von Neutralisationswärmen auf 0,2%. Über sehr genaue Messungen s. S. 459.

Von BERTHELOT (l. c.) wird zur Schätzung der Wärmekapazität von Lösungen eine ähnliche Rechnungsweise angewendet, nur setzt er die Wärmekapazität seiner Lösungen gleich der eines gleichen Volums Wasser. Die Annäherung ist ungefähr die gleiche wie bei THOMSENS Rechenweise[2]).

---

[1]) Thermochem. Unters. I, Leipzig 1885.

[2]) Vgl. THOMSEN, Pogg. Ann. **142**, 337. 1871; MARIGNAC, Lieb. Ann. Suppl. 8, 335. 1871.

Diese vereinfachenden Annahmen sind bei genauen Messungen meist nicht mehr zulässig. An ihre Stelle muß dann die direkte Ermittlung der Wärmekapazität treten; man schließt diese am besten sofort an die Messung an, indem man dem Reaktionsgemisch eine bekannte Wärmemenge zuführt. Wenn das, wie es besonders zweckmäßig ist, durch elektrische Heizung geschieht, so bringt man den Heizkörper bereits vor Beginn der Hauptmessung in das Kalorimeter.

Die Wärmeeinheit. Die früher übliche Definition der Kalorie als der Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser zuzuführen ist, um es von 0° bis 1° C zu erwärmen, führt ausschließlich ein scheinbares Dasein und ist praktisch nie verwirklicht worden. Vielmehr dient für die Praxis in Deutschland die 15°-Kalorie, in Amerika neuerdings häufig die um etwa $1^0/_{00}$ kleinere 18°- oder 20°-Kalorie.

Rationeller, weil von der gewählten Temperatur und der speziellen thermometrischen Skala unabhängig, ist die von Bunsen vorgeschlagene mittlere Kalorie: der hundertste Teil der Wärmemenge, welche zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0°—100° erforderlich ist. Über das Verhältnis der mittleren, der „theoretischen" und praktischen Kalorien zueinander war lange nur Unsicheres bekannt. Heute ist sowohl dieses Verhältnis, wie der Wert einer Kalorie in „absoluten" Einheiten mit genügender Sicherheit ermittelt.

Die mittlere Kalorie ist innerhalb $1^0/_{00}$ gleich der 15°-Kalorie zu setzen.

Zur Erwärmung von 1 g Wasser von $(t - {}^1/_2)^\circ$ bis $(t + {}^1/_2)^\circ$ der Wasserstoffskala sind erforderlich:

t	15°-Kalorien	Joule
0	1,005	4,205
5	1,0030	4,197
10	1,0013	4,190
15	1,000	4,184
20	0,9990	4,180
25	0,9983	4,177
30	0,9979	4,175
35	0,9979	4,175
40	0,9981	4,176
45	0,9987	4,179
50	0,9996	4,183

Der wahrscheinlichste Wert der Arbeitsgröße der 15°-Kalorie (14,5° bis 15,5°) ist

$$4{,}184_2 \times 10^7 \text{ Erg} = 4{,}184_2 \text{ Joule.}$$

Diese „kleine" Kalorie ist für thermochemische Zwecke eine zu kleine Einheit. Die Neutralisationswärme von 1 Mol Salzsäure mit Natron beträgt beispielsweise 13740 Kalorien und ist um etwa 30 Kalorien unsicher. Es ist deshalb weit rationeller, thermo-chemische Daten (bezogen auf 1 Mol der betreffenden Stoffe) in einer tausendmal so großen Einheit auszudrücken. Diese so definierte „große" Kalorie C (früher mit Cal., neuerdings mit kcal bezeichnet) ist die Energiemenge, welche zur Erwärmung von 10 g Wasser von 0° bis 100° erforderlich ist.

Will man Wärmemengen in absolutem Maße ausdrücken, so ist aus den gleichen Gründen für thermochemische Zwecke das Joule eine zu kleine Einheit. Zweckmäßiger ist das Kilojoule = 1000 Joule, welches abgekürzt mit den Buchstaben kj bezeichnet wird.

$$1000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal} = 4{,}184\ kj;\ 1\ kj = 0{,}2390 \text{ kcal}.$$

Im Sinne der allgemeinen Durchführung des absoluten Maßsystems müßte die Rechnung mit Kalorien aufgegeben und durch die mit absoluten Einheiten ersetzt werden[1]). Bis jetzt ist sie wenigstens in den Fällen allgemein üblich geworden, wo man das Kalorimeter elektrisch geeicht hat.

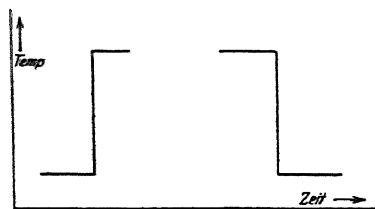



Fig. 306. Idealer Temperaturverlauf

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Da es keine Substanz gibt, die die Wärme überhaupt nicht leitet, so erfolgt zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung während der Messung stets ein Wärmeaustausch von je nach Konstruktion und Versuchsumständen verschiedener Größe. Zur genauen Berechnung der gesuchten Wärmetönung muß dessen Betrag bekannt sein und bei jedem Versuche bestimmt werden[2]).

Der zeitliche Verlauf der Kalorimetertemperatur wird infolge des Wärmeaustausches nie dem Idealtyp eines aus drei Geraden bestehenden Linienzuges entsprechen (Fig. 306), bei dem die vertikale Strecke genau den rich-

---

[1]) OSTWALD, „Grundriß der allgem. Chemie"; OSTWALD, „Grundlinien der anorganischen Chemie"; und in einigen aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt hervorgegangenen Arbeiten (z. B. JAEGER u. DIESSELHORST, Wiss. Abh. der Physik.-Techn. Reichsanstalt III. 1900. S. 269); HOLBORN, SCHEEL u. HENNING, „Wärmetabellen". Braunschweig 1919.

[2]) Es ist vorgeschlagen worden, Kalorimeter, bei denen der Wärmeaustausch praktisch Null ist, adiabatische, die gewöhnlichen mit kleinem, aber merklichem Austausch merodiabatische zu nennen (WHITE, J. Am. chem. Soc. 40, 388. 1918). Diejenigen Anordnungen, bei denen überhaupt keine Temperaturänderung erfolgt, heißen isotherme Kalorimeter.

tigen Temperaturanstieg anzeigt, sondern einem der 6 Fälle der Fig. 307. In diesem bezeichnet t_0 die (konstante) Temperatur der Umgebung, der Kurvenzug die des Kalorimeters. Bei *a* werde die Reaktion eingeleitet, ihr Endpunkt *b* kann nicht scharf erkannt werden. Bei *I*, *II*, *III* liegt t_0 über der Anfangstemperatur des Kalorimeters, bei *IV*, *V*, *VI* darunter; bei *I*, *II*, *IV* entwickelt die Reaktion Wärme, bei *III*, *V*, *VI* wird Wärme aufgenommen. Neigung und Krümmung hängen von der Größe und Entwicklungsgeschwindigkeit der Wärme, von der Wärmekapazität, der Geschwindigkeit des

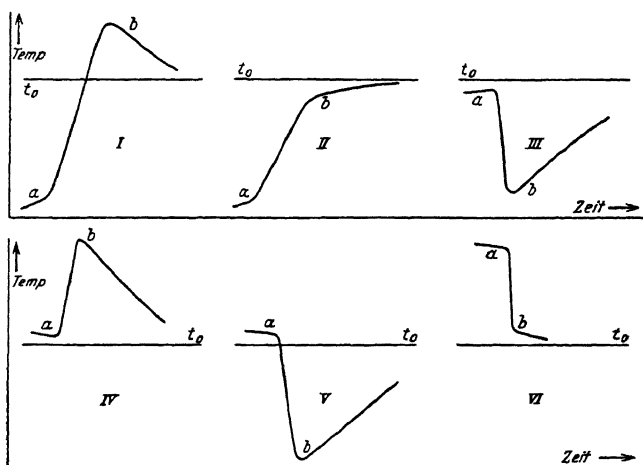
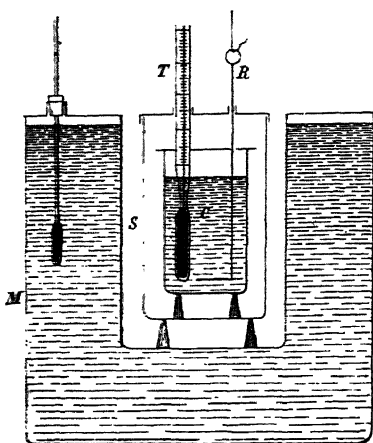



Fig. 307. Wirkliche Temperaturänderungen

Wärmeaustausches und anderen Umständen ab. Je schärfer die Knicke bei *a* und *b* und je weniger gekrümmt die links von *a* und rechts von *b* liegenden Kurventeile sind, desto sicherer kann die Berechnung ausgeführt werden. Die Kurventypen *II* und *VI* sind danach nicht unter allen Umständen weniger günstig als die anderen[1]).

[1]) Da die Wärmeentwicklung in den meisten Fällen anfangs sehr rasch, gegen das Ende der Reaktion langsam erfolgt, so wird die Temperaturänderung des Kalorimeters anfangs langsam, dann zunehmend schneller und zuletzt wieder langsam erfolgen. Es kann von Vorteil sein, diesen Verlauf mehr geradlinig zu machen, und ein Mittel dazu hat W. A. Roth (Z. Elektrochem. 31, 456. 1925) angegeben. Es besteht darin, daß man die Wärme zunächst von einem festen eutektischen Gemisch aufnehmen läßt. Dieses gibt sie anfangs nur zum Teil weiter, den anderen verbraucht es als Schmelzwärme und liefert ihn erst allmählich wieder an das Kalorimeter ab. Die Temperatur seiner Erstarrung muß natürlich höher liegen als die des Kalorimeters.

Als wesentliche Momente des Wärmeaustausches mit der Umgebung kommen in Betracht: Strahlung, Leitung, Konvektionsströmung durch die Luft und Verdampfung[1]). Die Strahlung kann vermindert werden durch Polieren der Metallwände und durch Aufstellen von ebenfalls sehr gut polierten, nicht über 0,1 mm starken Metallschirmen zwischen Kalorimeter und Mantel[2]). Um die Leitung durch die festen Teile zu vermindern, stellt man das Kalorimetergefäß auf kleine Füße aus schlechtleitenden Stoffen. Die Leitung durch die Luft wird verkleinert, wenn die Dicke der Luftschicht gewisse praktisch zu ermittelnde Grenzen einhält (1—1,7 cm)[3]); durch Bedecken des Zwischenraumes wird die Konvektion verringert. Der Verdampfung endlich wirkt die Benutzung einer Manteltemperatur entgegen, die oberhalb der des Kalorimeters liegt (RICHARDS). Bei Verwendung von Wasser mit rotierendem Rührer leistet eine dünne Paraffinhaut gute Dienste.

g. 308. Einfaches Kalorimeter

Da alle diese Einflüsse nicht allgemein formuliert und quantitativ angegeben werden können[4]), empfiehlt es sich, für genaue Messungen unter stets gleichen Umständen zu arbeiten und den Wärmeaustausch unter Einführung bekannter Wärmemengen bei bestimmter Zeitdauer empirisch zu ermitteln.

Wegen des Wärmeaustauschvorganges kann die Trägheit der Thermometereinstellung in Betracht kommen[5]).

Dementsprechend ist der Aufbau einfacher Anordnungen in der durch Fig. 308 angedeuteten Gestalt durchzuführen.

C ist das Kalorimeter, welches auf Kegeln von Holz, Kork oder ähnlichem schlechtleitendem Material in dem Schutzzylinder *S* aufgestellt ist;

[1]) Die Rührwärme im Kalorimeter kann nur unter seltenen Umständen merkliche Beträge erreichen (ROESLER, Am. chem. J. 44, 80. 1910; dagegen VERKADE, Rec. trav. Pays-Bas 41, 253. 1922). Siehe auch WHITE, The modern Calorimeter.

[2]) Die Hauptwirkung des Schirmes liegt jedoch in der Verminderung der Konvektion.

[3]) Vgl. WHITE, J. Am. chem. Soc. 40, 379 u. 1891. 1918, sowie die S. 410 zitierte Monographie.

[4]) Ausführliche Rechnungen bei WHITE (l. c.).

[5]) Über Einstellungsgeschwindigkeit und Trägheit von Thermometern vgl. Z. Instr. 31, 227. 1911; ROTH vgl. S. 412. (S. auch Kap. 4, S. 108.)

beide sind aus blankpoliertem Metall. M ist ein aus zwei konaxialen Zylindern zusammengesetzter Wassermantel, dessen Oberflächen gleichfalls poliert sind, und zwischen dessen Wänden eine beträchtliche Wassermenge Platz hat[1]). T ist das Thermometer und R der Rührer. Die außerdem noch im Kalorimeter anzubringenden Vorrichtungen, welche je nach dem Zweck mannigfaltig wechseln, sind nicht gezeichnet. Den Zwischenraum S verschließt man oben mit Watte.

Es genügt häufig, das Kalorimeter in einen weiteren, außen spiegelnden Zylinder zu stellen und den Zwischenraum zwischen beiden Gefäßen mit Watte oder dergleichen auszufüllen. Die Wirksamkeit der Wärmeisolatoren ist nicht allzu stark verschieden. Nach NUSSELT[2]) sind Kork, Wolle und Seide gleichwertig, etwas schlechter Baumwolle, Sägemehl, Kohle, dann Kieselgur und in ziemlich weitem Abstande Asbest. Nach neueren Erfahrungen hat auch Gewebe aus Glasfäden ein großes Isolationsvermögen. Luftschichten isolieren nur dann gut, wenn die Konvektion ausgeschlossen oder stark beschränkt ist. Auch die WEINHOLD-DEWARschen doppelwandigen Gefäße mit evakuiertem Zwischenraum, wie sie zur Aufbewahrung von flüssiger Luft verwendet werden (vg. S. 138), eignen sich zu Kalorimetergefäßen[3]), wenn die Wärmekapazität empirisch bestimmt wird, noch besser aber zu Schutzhüllen. Man wendet am besten versilberte Vakuummantelgefäße an; auch solche mit doppeltem Mantel, zu einem Stücke verblasen, werden hergestellt. Die Kapazität variiert mit der Füllhöhe.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregel ist bei jeder kalorimetrischen Messung der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu ermitteln. Am einfachsten ist der Fall, daß die Änderung der Temperatur des Kalorimeters proportional der Zeit erfolgt. Dann regelt man den Versuch so, daß die Temperatur zu Anfang des Versuches um ebensoviel unter dem Punkte liegt, bei welchem der Wärmeaustausch mit der Umgebung Null ist, wie sie hernach über diesen Punkt sich erhebt (bei negativen Wärmetönungen umgekehrt).

[1]) Muß die Temperatur des Wassermantels reguliert oder konstant gehalten werden — z. B. wenn sie von der Zimmertemperatur abweicht — so verfährt man nach den Grundsätzen für Thermostaten (s. Kap. 5).

[2]) Forschungsarbeiten a. d. Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 63/64. 1909. Über Isolation bei tiefer Temperatur vgl. H. GRÖBER, Diss. München (Techn. Hochschule) 1908. Über Wärmeleitfähigkeit und Strahlungsvermögen von Metallen, erdartigen und wachsartigen Stoffen vgl. MELMER, Wien. Ak. Ber. **120**, 269. 1911; WAMSLER, Mitt. über Forsch.-Arb. d. Ver. Deutsch. Ingenieure. Heft 98 u. 99. 1911. Vgl. auch S. 125f.

[3]) Vgl. etwa BOMPIANI u. RÜMELIN, Physikal. Z. **15**, 152. 1914; KOREF, Ann. Physik. (4) **36**, 49. 1921. Über die Wirkung und die Art der Luftströmung vgl. WHITE, Physic. Rev. **10**, 743. 1917.

Dann ist die anzubringende Korrektur gleichfalls Null, indem sie aus zwei gleichgroßen Werten von entgegengesetztem Zeichen besteht (RUMFORD).

Die Voraussetzung dieses Verfahrens trifft aber fast nie zu; dann ist es unzulässig und man muß ein umständlicheres Verfahren durchführen.

Man beginnt mit einer Vorperiode, indem man das Thermometer des Kalorimeters in regelmäßigen Intervallen, am besten von 30 Sekunden, beobachtet, und erfährt so die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter erleidet. Dieselbe verläuft bei den geringen Änderungen, um welche es sich hier handelt, proportional der Zeit, und man kann daher, wenn in einem bestimmten Zeitpunkte die Reaktion in Gang gebracht wird, die nicht direkt zu beobachtende Temperatur für diesen Moment leicht berechnen. Dann wird am Ende eines Intervalls die Reaktion und damit die Hauptperiode eingeleitet. Man setzt die Beobachtungen fort: die Temperatur ändert sich zuerst schnell, dann langsamer, bis sie schließlich, wenn der Vorgang abgelaufen ist, wieder einen gleichförmigen Gang annimmt.

Die Beobachtungen während dieser Nachperiode müssen mindestens ebensolange fortgesetzt werden, wie die vom Beginne des eigentlichen Versuches bis zum Eintritte der gleichförmigen Änderung.

Hiernach kennt man den Temperaturaustausch zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung sowohl in der Nähe der niedrigsten, wie in der Nähe der höchsten vorkommenden Temperatur. Macht man nun die für geringe Temperaturunterschiede ohne weiteres zulässige Voraussetzung (NEWTON), daß der Wärmeaustausch des Kalorimeters proportional ist dem Abstand seiner Temperatur von der „Temperatur der Umgebung" (bei der kein Wärmeaustausch stattfindet), so kann man leicht berechnen, welches die Maximaltemperatur des Kalorimeters gewesen wäre, wenn gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung kann graphisch oder rechnerisch ermittelt werden. Die graphische Methode[1]) beruht darauf, daß sich die Temperaturänderung infolge der ausgetauschten Wärme als Integral darstellen und als Fläche ausmessen läßt, wenn man die Kalorimetertemperatur t als Funktion der Zeit τ graphisch aufträgt (Fig. 309). Es sei t_0 die konstante Temperatur der Umgebung und a eine für die jeweilige fertige Apparatur charakteristische Konstante („Abkühlungsfaktor").

W. JAEGER Verh. physikal. Ges. 5, 50. 1903; Ann. Physik 1, 23. 1906; Z. physikal. Ch. 53, 153.

Dann ist nach dem NEWTONschen Abkühlungsgesetz[1])

$$\frac{dt}{d\tau} = -a(t - t_0);$$

a und t_0 ergeben sich aus der Vor- und Nachperiode (vgl. das folgende Zahlenbeispiel); a ist die Temperaturänderung des Kalorimeters in der Zeiteinheit bei 1° Temperaturdifferenz desselben gegen die Umgebungstemperatur t_0. Die durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung verursachte Temperatur-

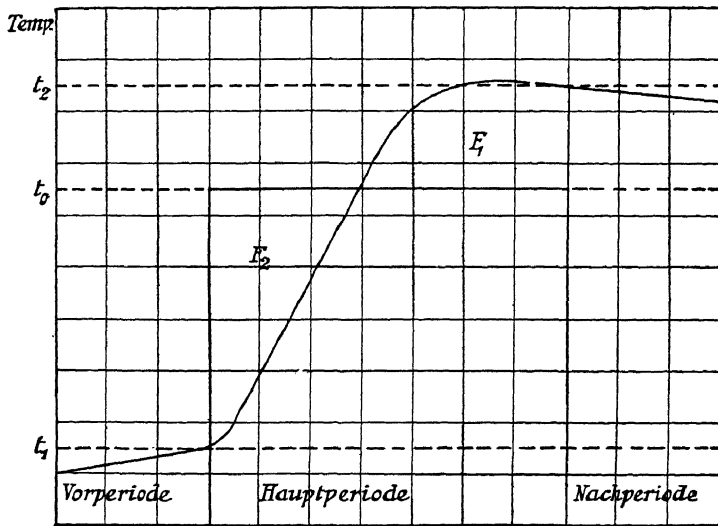



Fig. 309. Beobachteter Temperaturgang

änderung des Kalorimeters zwischen zwei beliebig gewählten Zeiten τ_1 τ_2 der Vor- und Nachperiode ist:

$$t' = -a\int^{\tau_2}(t - t_0)\,d\tau\,.$$

[1]) Das Gesetz von NEWTON bezieht sich eigentlich auf ausgetauschte Wärmemengen. Die oben angegebene Form, welche praktisch benutzt wird, gilt also nur, wenn die Wärmekapazitäten im Beobachtungsintervalle hinreichend genau konstant bleiben. Es gibt Fälle, bei denen auf diesen Umstand Rücksicht genommen werden muß. Unter t ist die streng genommene Temperatur der äußeren Kalorimeterwand zu verstehen. Damit diese gleich der mittleren Temperatur des gesamten Kalorimeters und der am Thermometer abgelesenen Temperatur ist, muß innerhalb des Kalorimeters große Wärmeaustauschgeschwindigkeit herrschen. (Rührung, metallische Wärmeleitung).

Weicht die Temperatur des Kalorimeters sehr stark von der der Umgebung ab (Hoch- und Tieftemperaturkalorimetrie), so genügt dieses Verfahren nicht immer, vielmehr kann die Größe a der Abkühlungsformel temperaturveränderlich werden (vgl. S. 447).

In der Figur ist

die Differenz der Flächen F_1 und F_2. Man mißt die Fläche zwischen der Abszisse t_1 (Anfangstemperatur) und der darüberliegenden Kurve aus (vgl. Flächenmessung, S. 79) und zieht das Rechteck

ab. Die korrigierte Temperaturerhöhung ist dann:

Die Art der Berechnung läßt sich am besten an einem Zahlenbeispiel übersehen.

Vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde das Thermometer 9 Minuten lang alle 60 Sekunden abgelesen.

Die abgelesenen Temperaturen waren:

Zeit:	0′	1′	2′	3′	4′	5′	6′	7′	8′	9′
	18,042;	057;	073;		102;	118;	131;	145;	160;	173.
	$\Delta = +0{,}015$	16	15	14	16	13	14	15	13	

Genau am Beginn der 11. Minute wurde die Reaktion in Gang gebracht und darauf vom Beginn der 12. Minute wieder alle 60 Sekunden die Temperatur abgelesen. Die Ablesungen ergaben

11′	12′	13′	14′	15′	16′	17′	18′	19′	20′
19,8	21,0	21,7	21,9	22,01	22,04	22,04	22,018	21,996	21,970
$\Delta = +1{,}2$	$+0{,}7$	$+0{,}2$	$+0{,}1$	$+0{,}03$	$\pm 0{,}00$	$-0{,}02$	$-0{,}022$	$-0{,}026$	

	21′	22′	23′	24′	25′	26′	27′	28′	29′	30′
	21,943	917	891	865	839	812	786	760	735	710
$\Delta = -0{,}027$	26	26	26	26	27	26	26	25	25	

Der mittlere Wärmeaustausch während der ersten 9 Minuten beträgt

$$\frac{18{,}173^\circ - 18{,}042^\circ}{9} = $$

Die Temperatur zu Beginn der 11. Minute, wo die Reaktion beginnt, ist also $18{,}173 + 0{,}015 = 18{,}188^\circ$.

Der obige Wärmeaustausch von $+0{,}0146^\circ$ pro Minute entspricht einer mittleren Temperatur von $\frac{18{,}173^\circ + 18{,}042^\circ}{2} = 18{,}107^\circ$.

Bereits vom Ende der 19. Minute ab ist der Wärmeaustausch wieder praktisch konstant. Während der letzten 10 Minuten ist der Austausch

$\frac{-21,970^\circ}{10} = -0,0260^\circ$ pro Minute, und zwar bei einer mittleren Temperatur von $\frac{21,970^\circ + 21,710^\circ}{2} = 21,840^\circ$.

Für eine Temperaturänderung von $(21,840 - 18,107)^\circ = 3,733^\circ$ ändert sich der Wärmeaustausch also um $0,0146 - (-0,0260) = 0,0406$. Pro Grad beträgt die Änderung also $\frac{0,0406}{3.733} = 0,0109$ (Abkühlungsfaktor a[1]).

Hieraus berechnet sich die Temperatur, bei der kein Wärmeaustausch stattfinden würde, zu:

(Umgebungstemperatur t_0).

Für andere Temperaturen t ist der Wärmeaustausch demnach $(19,45 - t) \times 0,0109^\circ$ pro Minute.

Es lassen sich hieraus leicht die Temperaturverluste resp. Gewinne vom Beginn der Reaktion (11. Minute) bis zum Konstantwerden des Wärmeaustausches berechnen.

Die mittlere Temperatur während der 11. Minute ist z. B. $\frac{18,19 + 19,8}{2} = 19,0^\circ$. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung betrug also $(19,45 - 19,0) \times 0,011 = 0,45 \times 0,011 = +0,005^\circ$; d. h. wenn kein Austausch stattgefunden hätte, wäre die Temperatur am Ende der 11. Minute um $0,005^\circ$ niedriger. Analog berechnet man den Gewinn oder den Verlust für die übrigen Minuten. Es ergibt sich folgende Tabelle:

Zeit	Mittlere Temperatur t	Wärmeaustausch $(19,45-t) \times 0,0109$	
11. Minute	19,0	+ 0,45	× 0,0109
12. „	20,4	— 1,0	× 0,0109
13. „	21,4	— 2,0	× 0,0109
14. „	21,8	— 2,4	× 0,0109
15. „	21,95	— 2,50	× 0,0109
16. „	22,02	— 2,57	× 0,0109
17. „	22,04	— 2,59	× 0,0109
18. „	22,03	— 2,58	× 0,0109
19. „	22,01	— 2,56	× 0,0109
20. „	21,98	— 2,53	× 0,0109
		$E = -20,3 \times 0,0109 = 0,221$	

[1]) In diesem Beispiele ist a verhältnismäßig groß; man kann es, besonders durch Anwendung von Dewargefäßen, wesentlich kleiner machen. Bei Serienmessungen ; man zweckmäßig mit konstanter Mantelfüllung und stellt deren Temperatur

d. h. infolge des Wärmeaustausches ist die Temperatur am Ende der 20. Minute um 0,221° niedriger, als dies ohne Wärmeaustausch gewesen wäre. Ohne Wärmeaustausch wäre die Endtemperatur dauernd 21,970 + 0,221 = 22,191°, so daß die Temperaturerhöhung, welche der Reaktion ihren Ursprung verdankt, 22,191° — 18,188 = 4,003° beträgt.

Die vorstehende Rechnung ist nicht völlig korrekt, genügt aber für die meisten praktischen Zwecke. Richtiger ist das folgende, auf der Methode der kleinsten Quadrate begründete Verfahren[1]). Der Temperaturaustausch pro Zeiteinheit stellt sich dabei dar als

$$B = \frac{\Sigma t \cdot \Sigma (u - u_0) - n \cdot \Sigma t \cdot (u - u_0)}{(\Sigma t)^2 - n \cdot \Sigma t^2}$$

wo t die jeweiligen Zeiten (0, 1, 2 ... n), u die zugehörigen Temperaturen (18,042, 18,057 ...) bedeuten.

Für die Vorperiode (Minute 0—9) haben wir also, wenn wir $u_0 = 18{,}042$ setzen

$$\Sigma t = 0 + 1 + 2 \ldots + 9 = 45$$

$$(\Sigma t)^2 = 45^2 = 2025 \qquad n = 10$$

$$\Sigma t^2 = 0 + 1 + 4 + 9 \ldots + 81 = 285$$

$$\Sigma (u - u_0) = 0{,}015 + 0{,}031 + 0{,}046 \ldots + 0{,}631 = 0{,}663$$

$$\Sigma t \cdot (u - u_0) = 0{,}0 + 1 \cdot 0{,}015 + 2 \cdot 0{,}031 + 3 \cdot 0{,}046 + \ldots + 9 \cdot 0{,}131 = +14{,}211$$

somit

$$B = \frac{45 \cdot 0{,}663 - 10 \cdot 4{,}21}{2025 - 10 \cdot 285} = \frac{12{,}3}{82{,}5} = +\,\mathbf{0{,}0149^0},$$

und für die Nachperiode vom Ende der 20. Minute an ($u_0 = 21{,}970$)

$$\Sigma t = 0 + 1 + 2 \ldots + 10 = 55$$

$$(\Sigma t)^2 = 3025 \qquad n = 11$$

$$\Sigma t^2 = 0 + 1 + 4 + 9 \ldots + 100 = 385$$

$$\Sigma (u - u_0) = -(0{,}027 + 0{,}053 + 0{,}079 + \ldots + 0{,}260) = -1{,}442$$

$$\Sigma t \cdot (u - u_0) = -0 \cdot 0 - (1 \cdot 0{,}027 + 2 \cdot 0{,}053 + 3 \cdot 0{,}079 + \ldots + 10 \cdot 0{,}260) = -10{,}074,$$

wonach

$$B = \frac{-55 \cdot 1{,}442 + 11 \cdot 10{,}074}{3025 - 11 \cdot 385} = -\frac{31{,}5}{1210} = -\mathbf{0{,}0260^0}.$$

Hiernach erhält man also praktisch die gleichen Zahlen.

so wie die des Zimmers stets auf dieselbe Höhe ein. a hat dann bei gleicher Kapazität der Versuchsflüssigkeit immer denselben Wert, und ein stark ausfallendes Ergebnis zeigt Fehlerhaftigkeit an.

[1]) Vgl. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik.

Fig. 310 zeigt sowohl den wirklichen Gang der Temperatur, wie den berechneten (wenn vom Beginn der 11. Minute ab kein Austausch stattfinden würde). Die beobachteten Werte sind durch Kreise, die berechneten durch Kreuze bezeichnet.

Wenn die Temperaturänderung durch die Reaktion sehr rasch abläuft (z. B. bei Lösung, Neutralisation, Verbrennung), kann man häufig ohne merklichen Fehler die theoretische Temperaturänderung dadurch finden, daß man den regelmäßigen Temperaturverlauf der Kurve beiderseits bis zur Mitte der Hauptperiode extrapoliert. Die Kurve (Fig. 311) zeigt dieses Verfahren.

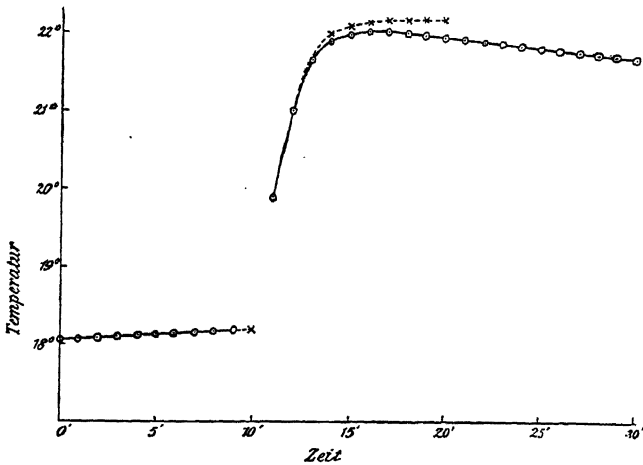



Fig. 310. Berechneter und beobachteter Temperaturgang

Will man die Genauigkeit noch weiter treiben, so muß man berücksichtigen, daß häufig (z. B. bei der Bestimmung spezifischer Wärmen) die Wärmekapazität des ganzen Systems am Schluß des Versuchs größer ist als zu Anfang, so daß der zu Anfang bestimmte Wärmeaustausch während des Versuchs zu hoch in Rechnung gesetzt wird. Man kann diesen Einwurf gänzlich beseitigen, wenn man die Temperatur zu Beginn des Versuchs so reguliert, daß gar keine Änderung stattfindet (etwa dadurch, daß man den ganzen kalorimetrischen Aufbau, fertig zum Versuch, über Nacht sich selbst überläßt). Anderenfalls genügt es, wenn man den Wärmeaustausch vor der Reaktion mit einem Faktor $\frac{K}{K_1}$ multipliziert in Rechnung setzt, wo K die Wärmekapazität des Systems vor dem Versuch, K_1 die nach dem Versuch ist.

Bei genaueren Messungen wird man ferner zur Bestimmung des Wärmeaustausches vor und nach dem Versuch das S. 426 angeführte Rechen-

verfahren anwenaen. Man wird ferner die Temperatur im Moment des Reaktionsbeginnes (die in dem Endresultat eine große Rolle spielt) sicherer berechnen, indem man sie mit Hilfe jeder Messung der Vorperiode und des gefundenen Wärmeaustausches etrapoliert und das Mittel nimmt. Im obigen Zahlenbeispiel hatten wir

$$\begin{array}{l} 18{,}042 + 10 \times 0{,}0146 \\ 18{,}057 + 9 \times 0{,}0146 \\ 18{,}073 + 8 \times 0{,}0146 \\ 18{,}088 + 7 \times 0{,}0146 \\ 18{,}102 + 6 \times 0{,}0146 \\ 18{,}118 + 5 \times 0{,}0146 \\ 18{,}131 + 4 \times 0{,}0146 \\ 18{,}145 + 3 \times 0{,}0146 \\ 18{,}160 + 2 \times 0{,}0146 \\ 18{,}173 + 1 \times 0{,}0146 \\ \hline 118{,}089 + 55 \times 0{,}0146 : \; : 118{,}892 \end{array}$$

also die Temperatur zur Beginn der Reaktion

$$\frac{181.892}{10} = 18,$$

Ähnlich berechnet man die Temperatur zu Beginn der 21. Minute[1]).

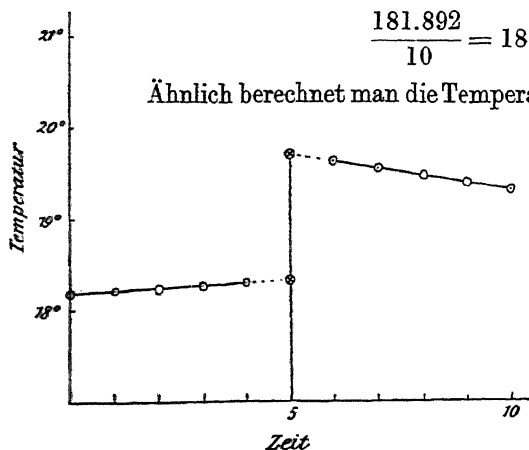



Fig. 311. Lineare Extrapolation bei schnellen Reaktionen

Wenn Vor- und Nachperiode keine Proportionalität zwischen Kalorimetertemperatur und Zeit ergeben, so drückt man den Verlauf durch je eine quadratische Formel aus und verfährt im übrigen wie bisher angegeben. Nur muß man darauf achten, daß von den Kurven lediglich die Teile zur Berechnung benutzt werden, die konvex gegen die der Umgebungstemperatur t_0 entsprechende Horizontale verlaufen, z. B. in Fig. 312 das Stück vor resp. hinter τ''.

Unter Temperatur der Umgebung ist stets die des Mantels zu verstehen. Es kann vorkommen, daß diese während des Versuches sich gleichfalls ändert; dann wird natürlich der Wärmeaustausch anders erfolgen. Man muß dann

[1]) Über den Wärmeaustausch in theoretischer Hinsicht vgl. etwa WHITE, Pap. Geophysical Laboratory. Nr. 479, 1923; J. Am. chem. Soc. 40, 379. 1918.

die Manteltemperatur ebenfalls messen und graphisch oder rechnerisch darstellen, und es ist vorteilhaft, in solchen Fällen mit einer Differentialmethode den jeweiligen Unterschied von Kalorimeter und Mantel direkt zu ermitteln. Da dieser Fall nicht selten bei der Messung von latenten Wärmen vorkommt, so wird er unten bei der Schmelzwärme näher besprochen.

Fig. 312. Nichtlinearer Verlauf von Vor- und Nachperiode

Es gibt auch Fälle, wo der Zeitpunkt des Reaktionsbeginnes gar nicht oder nicht mit genügender Sicherheit willkürlich gewählt werden kann (z. B. bei Erstarrungs- oder Schmelzprozessen und autokatalytischen Reaktionen).

Verläuft etwa die Temperatur nach Fig. 313, wo t_0 die Umgebungstemperatur bezeichnet, so ist als Zeitpunkt des Reaktionsbeginnes nicht etwa die Abszisse des Wendepunktes w zu wählen, ebensowenig bei Verlauf nach Fig. 314 die des Minimums, sondern in beiden Fällen ist an diesen Stellen die Reaktion schon kurze Zeit im Gange. Man erkennt dies an Fig. 315 (entsprechend 313) und 316 (entsprechend 314). Von v bis a

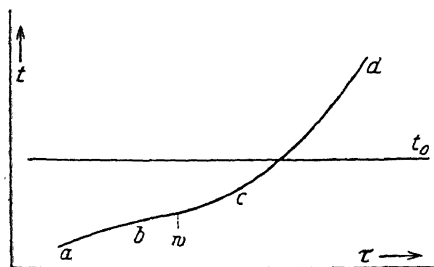
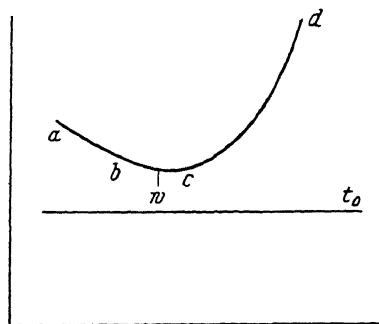



Fig. 313. Fig. 314.

Übergang der Vorperiode in die Hauptperiode

erfolgt Temperaturausgleich mit der Umgebung, der sich ohne Einsetzen der Reaktion nach v' hin weiter erstrecken würde. Die bei a mehr oder weniger scharf beginnende Reaktion würde ohne Ausgleich eine Temperaturänderung nach $a s r$ verursachen. Beide Kurven superponiert ergeben den wirklichen Verlauf nach $v a w r$. Hat man nun von v an bis vor a, d. h. im genügend genau beobachtet, so kann man den virtuellen Verlauf

der Ausgleichskurve über a hinaus extrapolieren und somit a als den Punkt feststellen, wo $v\,a\,w\,r$ und $v\,a\,v'$ sich trennen. Die Abszisse τ_a ist dann als Zeit des Reaktionsbeginnes zu betrachten. Die Sicherheit dieser Berechnung hängt natürlich von der Genauigkeit der Beobachtung im Anfange und von den Krümmungen der einzelnen Kurven ab. Sie ist um so größer, je rascher die Reaktion bei a einsetzt; es fällt dann a näher an w. Ferner ist es günstig, wenn t_a nahe an t_0 liegt.

Es sei nochmals betont, daß alle bisher bezüglich des Wärmeaustausches gemachten Entwicklungen auf der Voraussetzung beruhen, daß die Wärmekapazität temperaturunabhängig ist. Wenn das nicht angenommen werden darf, muß sie als Temperaturfunktion bekannt sein, und es können dadurch die Rechnungen sehr viel umständlicher werden.

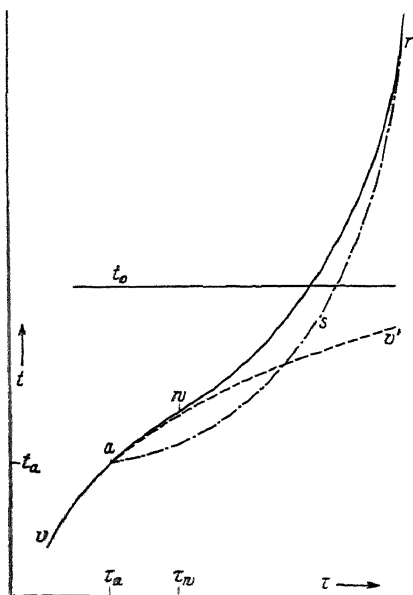



Fig. 315.

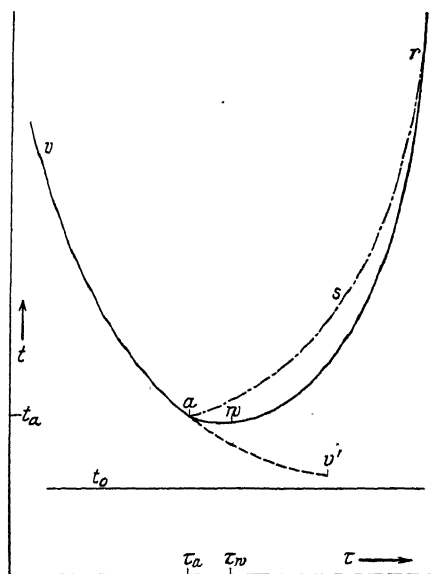
Adiabatische Kalorimeter. Der Wärmeaustausch kann durch die bisher besprochenen Schutzmittel nur verkleinert und reguliert, aber nicht völlig unterdrückt werden; er läßt sich aber prinzipiell ausschalten, wenn man den Kalorimetermantel stets auf der jeweiligen Temperatur des Reaktionsgefäßes hält. Dieses von TH. W. RICHARDS[1]) eingeführte „adiabatische" Kalorimeter erfordert natürlich einen Reguliermechanismus, der nach Maßgabe der Temperaturänderung des Versuchsgefäßes arbeiten muß. Man hat automatische Vorrichtungen dafür ersonnen, aber die Regulierung von Hand unter dauernder Beobachtung scheint bis jetzt zuverlässiger zu sein, wenigstens bei Präzisionsmessungen von mäßiger Dauer, für welche gerade diese Instrumente in neuer Zeit vielfach angewendet worden sind. Die Temperaturgleichheit von Kalorimeter und Mantel wird am genauesten mittels eines Differentialthermoelementes (s. Kap. 19, S. 716) kontrolliert, der

[1]) Z. physikal. Ch. 52, 551. 1905; 59, 532. 1907; 64, 187. 1908. Siehe auch BARRY, J. Am. chem. Soc. 42, 1911. 1920; BOMPIANI u. RÜMELIN, Physikal. Z. 15, 152. 1914; COHEN, MOESVELD u. HELDERMANN, Z. physikal. Ch. 109, 100. 1924.

Mantel entweder elektrisch oder durch eine chemische Wärmetönung geheizt[1]). Als solche eignet sich die Neutralisationswärme von starken Säuren und Basen (Richards). Man füllt den Mantel mit Natronlauge statt mit Wasser und läßt in geregelter Weise Säurelösung zulaufen. Soll nicht erwärmt, sondern abgekühlt werden, so läßt man konzentrierte Ammonnitratlösung in Wasser einlaufen[2]).

Zwar kann man in dieser Weise recht genau arbeiten, aber natürlich mit einem ziemlich umständlichen Apparat. Unter Umständen bedarf man sogar eines Hilfsbeobachters. Es empfiehlt sich dieses Verfahren nur dann, wenn entweder die höchste Präzision (bis jetzt etwa 0,3—0,1 ‰) erreicht werden soll oder eine Wärmeentwicklung so langsam erfolgt, daß der Wärmeaustausch den größten Teil davon verzehren würde und also nicht nur als Korrekturgröße behandelt werden dürfte. Wendet man es an, so sind besonders thermische Verzögerungen so weit wie möglich auszuschalten.

Fig. 316.

Thermische Verzögerungen (Nachhinken). Es handelt sich dabei um ungleichmäßige Verteilung der Temperatur in den Apparatteilen. Bisher wurde angenommen, daß Kalorimeter und Mantel (oder andere Umgebung) wie zwei in sich völlig homogen temperierte Wärmebehälter zu behandeln seien. Das ist aber niemals ganz streng erlaubt, weil die einzelnen Teile bezüglich Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität sich verschieden verhalten, auch die Wärme vom Reaktionsraume aus bisweilen erst mehrere Gefäßwände passieren muß, dann zunächst in das Kalorimeterwasser und dessen Behälter, hierauf durch den freien Raum an die Mantelwand usw., oder vorher noch durch einen Konvektionsschild (s. S. 420) zu gehen hat. Auch die Rührung, welche diese Übergänge befördern und gleichmäßig machen soll, entwickelt Wärme, die gleichförmig verteilt werden muß. Die Zeit

[1]) Über direkte Heizung der im Mantel enthaltenen Flüssigkeit durch Wechselstrom vgl. F. Daniels, J. Am. chem. Soc. 38, 1473. 1916; 46, 906. 1924.

[2]) v. Wartenberg u. Lerner-Steinberg, Z. physikal. Ch. 122, 113, 121. 1926.

nun, welche nötig ist, um die an verschiedenen Stellen des Kalorimeters vorhandenen Temperaturunterschiede unschädlich klein zu machen, erscheint als Verzögerung und veranlaßt Änderungen des Wärmeaustausches. Macht man die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Mantel sehr klein oder, bei adiabatischem Verfahren, praktisch gleich Null, so werden sich auch jene Unterschiede langsamer ausgleichen und dadurch den Vorteil dieses Verfahrens vermindern[1]).

Außer auf gute Rührung, die nicht viel Wärme entwickelt, ist besonders auf gleichmäßige Abschließung des Kalorimeters zu achten. So ist es nicht zweckmäßig, es oben direkt gut zu isolieren, sondern unter der Isolationsdecke soll erst eine thermische Ausgleichungsmöglichkeit bestehen. Das erreicht man mit Hilfe eines dünnen Deckels aus Kupfer oder Silber, der, wie Fig. 317 zeigt[2]), mittels eines Ansatzstutzens S direkt in die Kalorimeterflüssigkeit reicht. Darüber schließt ein zweiter Deckel (D) doppelt mit isolierender Einlage den Luftraum über dem Kalorimeter ab, taucht in das Wasser des Mantels und wird erst seinerseits durch ein isolierendes Kissen (K) geschützt. Diese Anordnung macht die Temperaturverteilung viel gleichmäßiger und schützt auch gut gegen die Verdampfung.

Fig. 317. Schutzdeckel für gleichmäßige Temperaturverteilung

Metallkalorimeter. Die gute Wärmeleitung der Metalle läßt sich für Kalorimeterkonstruktionen verwenden, bei welchen das Rühren vermieden werden soll. Man richtet einen Metallblock von passender Größe (Cu, Al) mittels geeigneter Bohrungen zu einem Gefäß her, in welches die Versuchsobjekte und das Thermometer eingesenkt werden. Die Löcher füllt man mit einer Übertragungsflüssigkeit oder feinen Metallspänen, der ganze Block wird außen mit Wärmeschutzvorrichtungen umgeben. Kennt man die Gewichte des Blockes und der Flüssigkeit, so ist die Wärmekapazität

---

[1]) Über die Theorie vgl. etwa WHITE, The modern Calorimeter.

[2]) Öffnungen für Rührer, Thermometer etc. sind nicht gezeichnet. Figur nach WHITE, J. Am. chem. Soc. 48, 1149. 1926. Über eine Mikroform des adiabatischen Kalorimeters zur Bestimmung von Lösungswärmen vgl. G. LIPSETT, F. M. G. JOHNSON u. O. MAASS, J. Am. chem. Soc. 50, 1030. 1928.

gegeben. Konstruktionen nach diesem Prinzip sind für genaue Untersuchungen — meist von spezifischen Wärmen — mit gutem Erfolge verwendet worden[1]).

Schon die einfache Anordnung von Nernst und Lindemann (s. u.) arbeitet bemerkenswert genau. Bei dieser ist der Kupferblock mit einer Zwischenschicht aus Woodschem Metall in ein Dewar-Gefäß eingesetzt. Die Temperatur wird, da ja ohne Übertragungsflüssigkeiten das Quecksilberthermometer nicht brauchbar ist, thermoelektrisch gemessen, wozu ein Spiegelgalvanometer nötig ist. Eine andere recht brauchbare Form hat W. A. Roth[2]) beschrieben.

Fig. 318. Dampfmantel

Spezifische Wärme von festen und flüssigen Körpern. Feste Körper werden in einem geeigneten Thermostaten — eventuell durch die Dämpfe siedender Flüssigkeiten — erwärmt, in die Kalorimeterflüssigkeit gebracht und abgekühlt. Ist K die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör, γ die zu bestimmende spezifische Wärme, m das Gewicht des untersuchten Körpers, t_a die Anfangs-, t_b die Schlußtemperatur des Kalorimeters (beide korrigiert) und t_m die Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, so gilt $K(t_b - t_a) = \gamma m (t_m - t_b)$ und daher

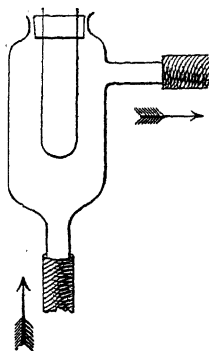
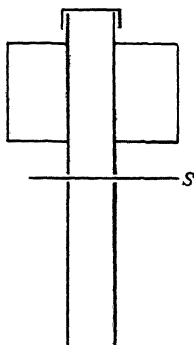



Fig. 319. Heizofenschema

Man sieht, daß $t_b - t_a$ und $t_m - t_b$ gleiche relative Genauigkeit haben müssen; ist $t_b - t_a$ z. B. 1° C und auf 0,001 genau bestimmt, und ist $t_m = 100°$ während t_b bei 20° liegt, so braucht t_m nur auf 0,08° C genau bestimmt zu werden, um die gleiche Fehlergrenze im Resultat zu ergeben.

Zum Erhitzen auf konstante Anfangstemperatur bedient man sich einfacher gläserner Dampfmäntel von der Form Fig. 318; die Zu- und Ableitung des Dampfes wird durch Gummischläuche besorgt, die man allerdings nur bei Wasserdampf anwenden kann. Der

[1]) Gaede, Physikal. Z. 4, 105. 1902; Nernst u. Lindemann, Ber. Berl. Akad. 1910, 433; Koref, Ann. Physik. (4) 36, 49. 1911; Brönsted, Z. Elektrochem. 18, 714. 1912; A. Magnus; Ann. Physik. (4) 48, 193. 1915; 70, 303. 1923; Oberhoffer u. Grosse, Stahl u. Eisen 47, 576. 1927.

[2]) Z. angew. Ch. 40, 734. 1927, ferner Roth u. Bertram, Z. Elektrochem. 35, 300. 1929.

Dampfkessel, der mit Wasser oder anderen entsprechend tiefer oder höher siedenden Flüssigkeiten (Alkohol, Toluol, Xylol, Anilin) beschickt wird, ist möglichst entfernt vom Kalorimeter, am besten in einem benachbarten Raum, unterzubringen, sonst durch gut reflektierende Hüllen vom Kalorimeter zu trennen. Die innere Röhre verstopft man während der Erwärmung, die mindestens eine halbe Stunde dauern muß, oben mit Watte. Die Einführung des Körpers aus dem inneren Rohre in das Kalorimeter geschieht nach Entfernung des Stopfens durch Umkippen des Apparates.

Handelt es sich um Erhitzen auf höhere Temperaturen, so benutzt man am besten eine Schutzhülle in der Gestalt eines dickwandigen, außen gut reflektierenden Metallzylinders, in welchem der Körper erhitzt wird, und in welchem er aus der Heizvorrichtung zum Kalorimeter gebracht werden kann, ohne in der dazu erforderlichen Zeit seine Temperatur zu ändern. Dazu verwendet man vielfach Einrichtungen, welche schematisch aus Fig. 319 zu ersehen sind. Das Objekt wird in dem mit Deckel und Heizmantel versehenen oberen Rohr so befestigt, daß es leicht zum Fallen gebracht werden kann; soll es in das unten durch das Einfallrohr angedeutete Kalorimeter eingeführt werden, so entfernt man den Schieber *S*, löst das Objekt und schließt dann *S*. Um Strahlungsbeeinflussung zu vermeiden, stellt man Heizrohr und Kalorimeter erst kurz vor dem Einfallenlassen übereinander[1]). Der Ofen wird dazu entweder um ein Stativ geschwenkt oder auf einer Schiene gefahren.

Für tiefe Temperaturen dient zur Abkühlung ein entsprechender Apparat mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther (oder anderen Kältemischungen) oder mit flüssiger Luft.

Am bequemsten zur Einstellung beliebiger Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur sind elektrische Thermostaten, die sehr weit hinauf brauchbar sind und sich immer mehr einführen (vgl. Kap. 5); auch eine im Vakuum eingeschlossene Kohlespirale hat sich zur Heizung für hohe Temperaturen (bis 1500°) bewährt[2]). Die Temperatur im Heizraume nimmt von unten nach oben zu. Man muß sie, besonders wenn das Objekt in Luft hängt, durch Ausgleichsvorrichtungen möglichst homogen machen (leitende Schirme, Beförderung der Konvektion), und jedenfalls an der Stelle messen, wo das Objekt hängt. Wollte man etwa die Temperatur eines kleinen Objektes, das in einem elektrisch beheizten Rohre hängt, aus dem Wider-

[1]) Vgl. z. B. SCHÜBEL, Z. anorg. Ch. 87, 81. 1914; RICHTER, Z. Instr. 32, 177. 1234. Weitere Angaben bei EUCKEN, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII, 1. Teil.

[2]) P. OBERHOFFER, Diss. Aachen 1907.

stande der Drahtwicklung ableiten, deren Temperaturkoeffizient bekannt ist, so würden grobe Fehler auftreten.

In vielen Fällen, z. B. bei Flüssigkeiten oder löslichen festen Stoffen, ist es nicht tunlich, den Körper unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters zu bringen. Dann schließt man ihn in eine Hülle ein, welche die Berührung verhindert. Eine solche Hülle muß die Wärme möglichst gut leiten; befinden sich feste Körper in Stücken innerhalb der Hülle, so empfiehlt es sich, den Wärmeaustausch dadurch zü erleichtern, daß man außerdem noch eine Flüssigkeit oder ein Gas, am besten Wasserstoff, in die Hülle bringt. Die Wärmekapazitäten aller dieser Zusätze müssen vorher bestimmt werden, und zwar unter denselben Umständen und an demselben Material, wie bei dem Hauptversuch[1]). Sehr günstig wirken auch radial von der Wand aus eingesetzte Metallstreifen.

Kleine Flüssigkeitsmengen schließt man nach dem Vorgange Marignacs in Flaschen von Platin, durch deren Stopfen ein Thermometer geht; Schiff hat der Platinflasche, um die Oberfläche und dadurch die Wärmeabgabe zu erhöhen, einen kreuzförmigen Querschnitt gegeben und benutzt sie als Rührer. Man muß insbesondere bei flüchtigen Flüssigkeiten Sorge tragen, daß die Flasche möglichst vollständig gefüllt ist, da sonst durch die Verdichtungswärme des gebildeten Dampfes Fehler entstehen. U. Behn[2]) verwendete zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Wassers ein zugeschweißtes Platinfläschchen. Auch zugeschmolzene Quarzglasfläschchen sind brauchbar, da sie plötzliche Temperaturänderungen, ohne zu springen, vertragen[3]).

Die Wärmekapazität von Flüssigkeiten, welche in großen Mengen zu haben sind, wie Salzlösungen u. dgl., kann auch in der Weise bestimmt werden, daß man eine bekannte Wärmemenge der in dem Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit zuführt und die entsprechende Temperaturänderung bestimmt. Die Zufuhr dieser Wärmemenge kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man benutzt als „Kalorifere" (Andrews) ein Thermometer mit sehr großem Quecksilbergefäß (Fig. 320), dessen Stiel zwei Marken, z. B. bei 80° und bei 20° trägt, erwärmt es über 80° und läßt es möglichst langsam erkalten (in einer spiegelnden Metallhülle oder einem Dewarschen Gefäß). In dem Augenblick, wo das Quecksilber bei 80° steht, senkt man es in das

[1]) Vgl. z. B. Pollitzer, Z. Elektrochem. 17, 5. 1911; Koref, Ann. Physik. (4) 36, 49. 1911; Schimpff, Z. physikal. Ch. 71, 257. 1910; Nernst, Ann. Physik. (4) 36, 395. 1911; Eucken, Physikal. Z. 10, 587. 1909. Weitere Literatur bei Eucken, s. o.

[2]) Ann Physik. 16, 653. 1905.

[3]) C. Dieterici, Ann. Physik. 16, 593. 1905. Über die Messung mittels adiabatischer Entspannung vgl. A. H. Dixon u. W. H. Rodebush, J. Am. chem. Soc. 49, 1162. 1927.

Kalorimeter und hebt es, wenn das Quecksilber durch die zweite Marke geht, wieder heraus. Die Wärmemenge, welche auf diese Weise übertragen wird, bestimmt man am besten, indem man das Kalorimeter mit Wasser füllt. Ist W die Wassermenge und w die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör, so ist die von der Kalorifere abgegebene Wärmemenge q gleich

wo t_a die Anfangs-, t_b die Schlußtemperatur (beide korrigiert) des Wassers sind. Wird dann später die Flüssigkeitsmenge W' angewendet und die Temperaturerhöhung $t'_b - t'_a$ beobachtet, so ist die spezifische Wärme c' der Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung

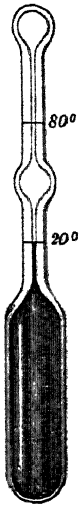



Fig. 320. Kalorifere

$$c' = \frac{p - w\,(t'_b - t'_a)}{W'\,(t'_b - t'_a)}$$

Damit der Kaloriferеninhalt im Moment des Heraushebens aus dem Kalorimeter im Innern keine merklichen Temperaturdifferenzen besitzt, muß der Versuch so eingerichtet werden, daß die Endtemperatur der Kalorimeterflüssigkeit etwa 2° unterhalb der Endtemperatur der Kalorifere liegt. Also im obigen Beispiel bei etwa 18°. Vgl. hierüber Pfaundler[1]).

Die erforderlichen Verhältnisse der Kalorifere lassen sich leicht berechnen. Begnügt man sich mit Temperaturerhöhungen von 1°, was bei Anwendung genügend feiner Thermometer völlig ausreichend ist, so braucht man bei einem Kalorimeter von 0,5 l Inhalt 500 cal, welche bei einer Temperaturänderung der Kalorifere von 80° auf 20° eine Wärmekapazität von $\frac{500}{60} = 8{,}3$ erfordern. Da 1 cm³ Quecksilber die Wärmekapazität 0,46 hat, so ergibt dies ein Quecksilbergefäß von 18 cm³ Inhalt. Die Kalorifere braucht nicht als vollständiges Thermometer ausgeführt zu werden, vielmehr genügen zwei Striche auf dem Stiel, welche den Anfang- und die Endtemperatur bezeichnen. Um genügende Empfindlichkeit ohne übermäßige Länge des Stiels zu erreichen, erweitert man die Kapillare zwischen beiden Strichen, wodurch die Kalorifere die Gestalt Fig. 320 erhält.

Ein solches Instrument wiegt etwa 250 g; will man die relativ große Quecksilbermenge sparen, so kann man es mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit füllen. In diesem Falle ist für die gleiche Wärmemenge nur ein Temperaturintervall von etwa 20° bis 50° zu verwenden. Man vermindert

[1]) Wied. Ann. 67, 439. 1899.

dadurch zwar bedeutend das Gewicht, gerät aber in den Nachteil einer schlechteren Wärmeleitung. Um letzteren auszugleichen, kann man schließlich das Thermometergefäß aus Metall in Gestalt einer Röhre mit angesetzter Kapillare herstellen und dem Ganzen eine Form geben, daß es gleichzeitig als Rührer dient. Über eine Kalorifere aus massivem Kupfer vgl. v. Stackelberg[1]).

Statt bestimmte Wärmemengen durch eine Kalorifere zuzuführen, kann man sie auch im Kalorimeter aus chemischer oder elektrischer Energie erzeugen. Das erste Verfahren wurde von Thomsen in der Gestalt ausgebildet, daß innerhalb der Flüssigkeit ein Kolben aus Platin untergebracht ist, in dessen Innerem eine gemessene Menge Wasserstoff durch Sauerstoff verbrannt wird[2]). Die Methode beansprucht einen umfänglichen Apparat; durch geeignete Wahl der chemischen Reaktion kann sie aber bedeutend vereinfacht werden.

Fig. 321. Heizkörper als Rührer

Das Prinzip der elektrischen Methoden besteht darin, daß eine gemessene Menge elektrischer Energie in einem Draht, der sich innerhalb der Versuchsflüssigkeit befindet, in Wärmeenergie verwandelt wird. Als Material für den Heizdraht kommen in erster Linie die Legierungen Manganin und Konstantan in Betracht, die einen außerordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit besitzen, in zweiter Linie auch Nickelin, Neusilber und Platin-Silber. Um eine möglichst rasche Wärmeabgabe an die umgebende Flüssigkeit zu bewirken, ist es vorteilhaft, flach gewalzten Draht[3]) anzuwenden und ihn gleichzeitig als Rührer zu benutzen. Man gibt zu diesem Zweck dem Draht eine Zickzackgestalt und befestigt ihn nötigenfalls an einem Glimmerscheibchen. Die Enden des Drahtes führen zu dicken Kupferstäben, die als Stiele des Rührers dienen (Fig. 321). Werden wässerige Elektrolytlösungen untersucht, so muß der Heizdraht isoliert werden, was man durch Überziehen mit dünner Kautschuk- oder Guttaperchalösung oder mit Zaponlack erzielt. Ausgezeichnet gut eignet sich hierzu echter japanischer Lack, der aber nur durch persönliche Vermittlung erhältlich ist. Roth[4]) verwendet ein mit Quecksilber gefülltes Kapillarrohr als Heizwiderstand. Über eine elektrische Glühlampe als Heizkörper vgl. Koch[5]).

[1]) Z. physikal. Ch. 26, 537. 1898.
[2]) Pogg. Ann. 142, 337. 1871.
[3]) Konstantanband zu beziehen von Schniewindt, Neuenrade i. W.
[4]) Houben, Methoden d. organ. Chemie, I. Bd., 2. Aufl., S. 983.
[5]) Z. ges. Kälteindustrie, 1922, Heft 3.

Wenn auch die eigentlichen elektrischen Messungen erst später ausführlich besprochen werden sollen, so können hier doch kurz die verschiedenen Arten der Messung der elektrischen Energie erwähnt werden. 1. Nimmt man an, daß der Widerstand des Heizdrahtes während des Versuches konstant bleibt, so wird nur die Stromstärke und die Zeit gemessen. Die in Wärme umgesetzte elektrische Energie (E) ergibt sich dann aus dem Widerstande (w) des Heizdrahtes und der Stromstärke ($i_{\text{corr.}}$) während jedes Zeitintervalls $\varDelta$ nach der Formel $E = w \cdot \Sigma i^2_{\text{corr.}} \varDelta$. 2. Man kann die Potentialdifferenz (π) an den Enden des Heizdrahtes messen: $E = \frac{1}{w} \Sigma \pi^2 \varDelta$ [1]. 3. Ist man der Konstanz des Widerstandes des Heizdrahtes nicht sicher, so mißt man gleichzeitig Stromstärke und Potentialdifferenz: $E = \Sigma \pi i_{\text{corr.}} \varDelta$. 4. Die Messung der Stromstärke kann hier (wie in 1.) durch eine Messung der Potentialdifferenz (π_1) an den Enden eines bekannten Widerstandes (w_1) ersetzt werden, der von demselben Strom durchflossen wird: $E = E \pi \frac{\pi_1}{w_1} \varDelta$. 5. Endlich kann die Elektrizitätsmenge e (mittels eines Voltameters) gemessen werden: $E = e\pi$.

Die Stromstärke und die Spannung werden entweder mit geeichten, direkt zeigenden Meßinstrumenten oder nach dem sog. Kompensationsverfahren gemessen. Sowohl Stromstärke wie Spannung müssen während der Versuchsdauer möglichst konstant sein (Akkumulatorenbatterie von großer Kapazität, Vorschaltwiderstand). Die Heizdauer soll nicht zu groß sein, damit die Korrektion wegen des Wärmeaustausches nicht zu groß wird. Durch Anwendung des RUMFORDschen Kunstgriffes kann die Korrektion verringert werden. Andererseits darf die Heizdauer nicht zu klein sein (nicht unter einer halben Minute), da sonst die Fehler in der Zeitbestimmung zu sehr ins Gewicht fallen. Die Zeit wird mittels einer kontrollierten Rennuhr bestimmt; sehr bequem ist eine Vorrichtung, mit deren Hilfe der Strom und die Rennuhr gleichzeitig ein- und ausgeschaltet werden können. Hierzu läßt sich die LUXsche automatische Arretierung leicht einrichten (vgl. S. 543f.).

Über die erforderliche Energiemenge gibt folgende Überschlagsrechnung Auskunft. Das Kalorimeter enthält etwa 500 g Wasser. Begnügt man sich mit einer Temperaturerhöhung von 1°, so sind hierzu 500 cal = 2,1 *kj*

---

[1]) Hierbei ist das Voltmeter direkt an die Enden des Heizdrahtes zu legen. Sein Widerstand w' soll nicht zu klein sein, und die abgelesene Stromstärke i ist im Verhältnis $i_{\text{corr.}} = i \cdot \frac{w'}{w' + w}$ zu korrigieren.

= 2,1 Kilovoltamperesekunden erforderlich; soll die Erwärmungsdauer 100 Sekunden nicht überschreiten, so muß die Stromleistung im Heizdraht 21 Voltampere oder Watt betragen.

Werden zwei verschiedene Flüssigkeiten nacheinander in demselben Kalorimeter mit demselben Heizdraht erhitzt, so kann man das Verhältnis der spezifischen Wärmen auch ohne Kenntnis des absoluten Betrages der verwendeten elektrischen Größen ermitteln.

Bequem ist auch zur Vergleichung von Flüssigkeiten die Anwendung zweier möglichst gleicher Kalorimeter mit gleichen Heizwiderständen, die durch denselben Strom geheizt werden. Wählt man die Flüssigkeitsmengen so, daß die Temperaturerhöhungen etwa gleich werden, und vertauscht bei einer zweiten Bestimmung die Kalorimeter zur Eliminierung etwaiger Unsymmetrien, so fallen beim Mittel aus beiden Versuchen der Wärmeaustausch mit der Umgebung sowie etwaige Änderungen des Drahtwiderstandes mit der Temperatur heraus[1]).

Feste Körper können ebenfalls wie Flüssigkeiten elektrisch geheizt werden, wenn man sie in gutleitende Gefäße einschließt[2]).

Alle diese Verfahren ergeben die mittlere spezifische Wärme zwischen den Temperaturen des Heizapparates und des Kalorimeters. Da es aus theoretischen Gründen oft wünschenswert ist, die wahren spezifischen Wärmen bei bestimmten, besonders bei tiefen Temperaturen zu bestimmen, so hat man auch dafür mehrere Verfahren ausgearbeitet, die meist darauf beruhen, daß dem thermisch sehr gut isolierten, eventuell noch in ein mit zu erwärmendes Gefäß von bekannter Kapazität eingeschlossenen Objekte auf elektrischem Wege eine kleine gemessene Energiemenge zugeführt und die entstandene Temperaturänderung gemessen wird. Hat man empfindliche Instrumente zur elektrischen Temperaturmessung, so kann man mit so geringen Änderungen arbeiten, daß der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme nicht zur Geltung kommt, d. h. man erhält die wahre spezifische Wärme.

[1]) Näheres siehe bei Pfaundler, Wien. Ber. **100**, 352. 1891; Schlamp, Wied. Ann. **58**, 759. 1896; Griffiths, Phil. Mag. **39**, 47. 1895; Magie, Physic. Rev. **9**, 65. 1899; **13**, 91. 1901; **14**, 193. 1902; **17**, 105. 1903; Rümelin, Z. physikal. Ch. **58**, 449. 1907; v. Steinwehr, ebenda **38**, 185. 1901; Swietoslawski, Ref. Ann. Physik Beibl. **34**, 350. 1910. Auch sei die sehr elegante Strömungsmethode für Flüssigkeiten von Callendar u. Barnes, Z. physikal. Ch. **32**, 153. 1900 erwähnt; ein einfacher Apparat für diese Methode zu Praktikumszwecken ist Science **27**, 790. 1908 von H. T. Barnes beschrieben.

[2]) Über ihre Messung bei hohen Temperaturen (1650°) vgl. F. M. Jaeger u. E. Rosenbohm, Rec. Trav. chim. **47**, 513. 1928.

So haben EUCKEN[1]) und andere im Laboratorium von NERNST nach folgender Anordnung gearbeitet (Fig. 322). Das Objekt S wird in ein kleines Metallgefäß M eingeschlossen, das außen oder innerhalb einer Doppelwand mit einem Heizdrahte versehen und möglichst gut isoliert in einem geschlossenen hoch evakuierten Glasgefäße G untergebracht ist. Dieses befindet sich in einem genau eingestellten Temperaturbade. Zur Messung der Temperatur kann eine Thermobatterie (s. Kap. 18) in G oder M angebracht werden; da aber der Heizdraht auch selbst seine Temperatur ändert, so kann man aus der dadurch verursachten Änderung seines Widerstandes ebenfalls die Temperaturänderung ableiten (NERNST). Wenn das Objekt selbst elektrisch leitet, z. B. ein Metall ist, so läßt sich dieses Verfahren noch vereinfachen. Man schickt einen kräftigen Strom von gemessener Größe eine bestimmte Zeitlang durch einen Stab oder dicken Draht von bekannten Dimensionen. In den Stab sind einige feine Löcher gebohrt, welche Lötstellen von Thermoelementen für die Temperaturbestimmung aufnehmen. In dieser Form hat das Verfahren den Nachteil, daß man recht starke Ströme braucht und daß besondere Untersuchungen über die Störung der gleichmäßigen Temperaturverteilung durch die Löcher erforderlich sind[2]). Deshalb hat v. PIRANI[3]) sehr dünne Drähte verwendet, die nur sehr kurze Zeit geheizt werden. Die Verluste durch Strahlung sind durch blinde Versuche ohne Heizung zu ermitteln und die Temperaturänderung läßt sich aus der Änderung des Widerstandes des Drahtes selbst ableiten. Die elektrische Messung wurde oszillographisch (vgl. Kap. 15) ausgeführt, die die Zeit photographisch registriert.

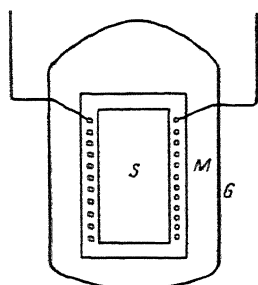



Fig. 322.

elektrischer Heizung
und Messung

Falls diese teueren Apparate nicht zur Verfügung stehen, ist das folgende verwandte Verfahren anwendbar[4]).

[1]) Physikal. Z. 10, 587. 1909. Die Methode ist von A. EUCKEN und von F. SIMON und deren Mitarbeitern, ferner von E. LANGE, von GIAUQUE und im Leidener Laboratorium wesentlich verbessert worden. Literaturnachweise und Einzelheiten finden sich bei A. EUCKEN, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII, 1. 1929.

[2]) JAEGER u. DIESSELHORST, Wiss. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt III, 269. 1900; LECHER, Verh. Dtsch. physikal. Ges. 9, 647. 1907; OBERHOFFER, vgl. S. 433, Anm. 1.

[3]) Verh. Dtsch. physikal. Ges. 10, 1037. 1912.

[4]) BEHRENS u. DRUCKER, Z. physikal. Ch. 113, 79. 1924. DRUCKER, ebenda 139, 673. 1927. — Sehr ähnlich ist das bereits früher von HARPER (Bl. Bur. Stand. 11, 259. 1915) benutzte Verfahren. Siehe auch ZWIKKER u. SCHMIDT, Physica 8, 349. 1928.

Der Versuchsdraht A von bekannten Dimensionen wird, wie Fig. 323 an starken Kupferdrähten D in einer Schliffkappe S des Rohrs G befestigt.

Die Kupferdrähte werden in die kleinen Röhren mit Siegellack eingekittet. Weiter trägt die Kappe ein Turmrohr B, in das oben in analoger Weise ein Thermoelement Th isoliert mittels Schliff eingesetzt ist. T und G sind zwecks Wasserkühlung der Siegellackdichtungen von weiteren Glasröhren umgeben — mit Korkringen und Kitt lösbar befestigt — und endlich zweigt sich von B das zur Pumpe führende Seitenrohr C ab, mittels dessen ein Vakuum von etwa 0,0001 mm Hg Druck erhalten werden kann. Man setzt den unteren Teil von G in den elektrischen Ofen von möglichst konstanter Temperatur und kontrolliert diese mittels Th. Jetzt wird der Widerstand von A gemessen — Brückenschaltung mit Galvanometer, Kap. 16 — und sodann so kompensiert, daß das Galvanometer in Ruhe bleibt. Gibt man nun einen kurzen Stromschlag durch A, so wird infolge der Erwärmung das Galvanometer ausschlagen, und aus der Größe des Ausschlages mittels der vorher ermittelten Temperaturwiderstandskurve von A die Temperaturerhöhung abgeleitet werden können. Synchron mit dem Heizstrome wird die Zeitmessung eingeschaltet, eine geeichte elektrisch betriebene Stimmgabel[1]), welche auf einer berußten, rasch gedrehten Trommel eine Kurve zeichnet. Anfang und Ende der Heizzeit werden ebenfalls auf der Trommel durch Zeitpunkte markiert. Die Auszählung der Kurvenzacken ergibt die Zeitdauer. Die Spannung entnimmt man einem möglichst konstanten und für sich kontrollierten Akkumulator a, die Ermittlung der Stromstärke kann ebenfalls außerhalb der Hauptmessung erfolgen, indem man den Akkumulator nicht nur über die Versuchsleitung V schließt, sondern dieser noch einen gegen den ihren großen Widerstand W vorschaltet, nach Fig. 324. Man liest das Amperemeter A vor dem Versuche ab, wenn der Umschalter

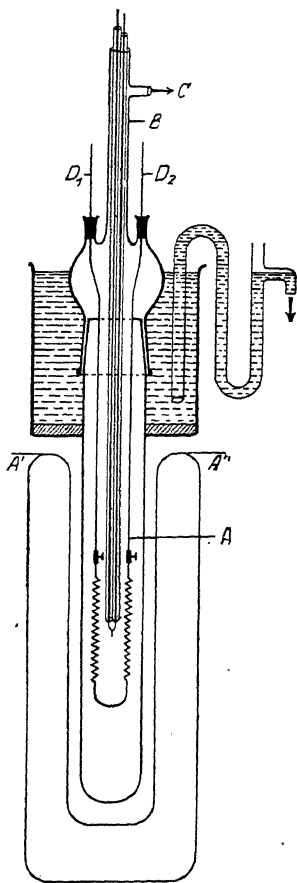



Fig. 323. Spezifische Wärme von Metallen

[1]) Über andere Zeitmeßvorrichtungen vgl. Kap. 14, S. 533 ff.

links steht, und legt diesen beim Beginne des Versuches nach rechts. All dies kann mit einem einzigen Elektromagneten geschehen, dessen Anker die erforderlichen Kontakte trägt. Zur größeren Sicherheit kann man dem Leitungsstück *v* den gleichen Widerstand wie *V* geben und an die Enden von *V* noch ein Voltmeter legen.

Eine weitere Vereinfachung würde sich ergeben durch eine Einrichtung, welche die *V* zugeführte Heizenergie als solche registriert, dadurch würde die Messung von Strom, Spannung und Zeit erspart werden. Hierzu ist vielleicht ein thermisch gut isoliertes Ausdehnungskalorimeter nach SCHOTTKY (vgl. S. 469) verwendbar.

CORBINO[1]) hat den Versuchsdraht ebenfalls durch einen kurzen Stromstoß erwärmt und den Effekt oszillographisch oder ballistisch gemessen.

Diese Methoden arbeiten bei nicht sehr hoher Temperatur sehr gut, oberhalb etwa 400° beginnt der Wärmeverlust durch Strahlung, den man nicht wie den Verlust durch Leitung in dem umgebenden Gase durch Arbeiten im Hochvakuum beseitigen kann, recht merklich zu werden und erfordert besondere Bestimmung.

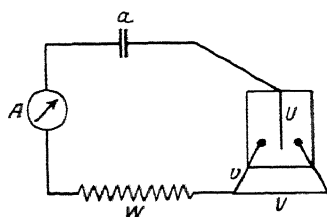



Fig. 324.
Schaltschema zu Fig. 323

Der Wärmeverlust durch Leitung an den Drahtenden ergibt sich, wenn man verschieden lange Drähte mißt; der Verlust durch die Oberfläche durch Untersuchung verschieden dicker Drähte.

Leitet der Versuchskörper nicht metallisch, so kann man außer der oben (S. 440) erwähnten Heizung durch einen Hilfsdraht die **Heizung durch Einstrahlung** anwenden. KLINKHARDT[2]) hat hierfür langsame Kathodenstrahlen benutzt, welcher von einer nahe am Objekt angebrachten „Glühelektrode“ (mit Thoroxyd überzogener Wolframdraht, vgl. Kap. 17) ausgingen. Er konnte bis 1000° hinauf recht genaue Resultate erhalten.

Spezifische Wärme von Gasen. c_p (vgl. S. 413) kann man dadurch bestimmen, daß man das Gas aus einem Heizapparate bekannter Temperatur durch ein Kalorimeter strömen läßt, in welchem es seinen Wärmeüberschuß möglichst vollständig abgibt. Das austretende Gas soll auf Übereinstimmung seiner Temperatur mit der des Kalorimeters geprüft werden. Weicht der Druck von dem atmosphärischen ab, so muß er vor und hinter dem Kalorimeter gemessen werden. Die durchgetriebene Menge kann aus den

[1]) Physikal. Z. 13, 375. 1912 und 14, 915. 1913.
[2]) Z. Elektrochem. 32, 534. 1926; Ann. Physik (4) 84, 167. 1927.

Drucken und Rauminhalten der beiden Reservoire ermittelt werden; auch die Anwendung von Strömungsgeschwindigkeitsmessern (vgl. S. 217) führt zum Ziele[1]. Zur Wärmemessung leitet man das Gas nach NERNST und anderen[2] zweckmäßig durch ein mit Metallspänen (Silber) gefülltes Metallgefäß, welches in einem Flüssigkeitskalorimeter steht.

Messung bei konstantem Druck. Zur Bestimmung von c_p eignet sich sehr gut das von LUMMER und PRINGSHEIM[3] eingeführte Prinzip, die Temperaturänderung bei adiabatischer Druckänderung zu messen. Man bringt in die Mitte eines großen abgeschlossenen Gasvolumens einen sehr dünnen Metallstreifen oder -draht (Wollastondraht), dessen Widerstand genau und schnell meßbar ist. Das Gefäß wird in einen Thermostaten gesetzt und mit dem Versuchsgase unter bekanntem Drucke gefüllt.

Ein Hahnrohr mit weitem Durchlaß erlaubt Öffnung gegen die Atmosphäre, und der Druck wird etwas größer gewählt als Atmosphärendruck. Soll bei geringerem Drucke gearbeitet werden, so kann man das Ableitungsrohr zu einem Hilfsballon führen[4], in dem hinreichend kleiner Druck herrscht (eventuell Vakuum). Für sehr hohe Drucke kann der Hilfsraum entsprechend mit passend komprimiertem Gase gefüllt werden. Wenn bei kurzer Öffnung durch den Hahn Gas ausströmt, so ändert sich die Temperatur der gesamten Gasmasse und damit der Widerstand des Metallstreifens, dessen geringe Wärmekapazität nur wenig Wärme aus dem Gase zur Temperaturänderung verlangt und der gegen Wärmeverlust durch die auf gleicher Temperatur befindlichen entfernten Teile der Gasmasse sehr gut geschützt ist. Hat man durch Vorversuche den zu erwartenden Ausschlag ungefähr ermittelt, so stellt man auf der Meßbrücke entsprechend ein, dann bleibt das Galvanometer zunächst in Ruhe und schlägt erst dann infolge des Temperaturausgleiches langsam aus. Man kann auch den Ausschlag des Galvanometers messen, doch muß dann nur ein einmaliger kurzer Stromstoß von stets gleicher Dauer angewendet werden, da der Dauerausschlag wegen des eben

[1] Vgl. Literatur bei HOLBORN, SCHEEL u. HENNING, Wärmetabellen 1919. Anwendung auf Wasserdampf bei KNOBLAUCH u. Mitarbeitern: Forsch.-Arb. Ver. Dtsch. Ingen. **1905**, Heft 21; **1906**, Heft 36; **1911**, Heft 109; Z. Ver. Dtsch. Ingen. **1911**, 665; **1915**, 376; **1922**, Heft 17. Siehe ferner NERNST, Z. Elektrochem. **16**, 96. 1910. Über Präzisionsmessungen an Gasen bei tiefen Temperaturen vgl. SCHEEL u. HEUSE, Ann. Physik (4) **37**, 70. 1912 und folgende Zitate. K. BENNEWITZ u. H. WENDROTH, Z. physikal. Ch. **125**, III. 1926 haben ein Verfahren für Messung der spezifischen Wärme c_p bei der kritischen Temperatur ausgearbeitet.

[2] Z. Elektrochem. **16**, 96. 1910. — S. a. HOLBORN u. HENNING, Ann. Physik (4) **23**, 809. 1907.

[3] Ann. Physik (3), **64**, 555. 1898.

[4] So ist auch zu verfahren, wenn das Versuchsgas nicht verloren gehen soll.

erwähnten Temperaturausgleiches gegen den Thermostaten nicht seinen maximalen Wert erreichen und bei Änderung der Versuchsumstände in verschiedenem Betrage geändert werden würde[1]).

Der Meßstrom darf natürlich keine merkliche Wärme entwickeln. Den Wärmeverlust durch die Zuleitungen schaltet man ähnlich wie S. 442 angegeben mittels Anwendung verschieden langer Streifen von sonst gleicher Beschaffenheit aus. Der Verlust durch Strahlung kommt um so weniger in Betracht, je tiefer die Temperatur ist, man kann ihn durch einen besonderen Versuch ohne Druckänderung bestimmen.

Die Messung ergibt also das Verhältnis $\frac{dp}{dt}$ der Änderungen von Temperatur und Druck bei adiabatischer Arbeitsweise. Die spezifische Wärme ist dann

$$c_p = T \cdot \frac{dp}{dt}$$

wo der letzte Differentialquotient den aus anderen Methoden bekannten absoluten Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Druck darstellt (also bei idealen Gasen $0{,}00367 \cdot v$)[2]).

Messungen der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen erfordern im allgemeinen zwecks Erhöhung des Effektes die Verwendung komprimierten Gases[3]). Ein hierfür geeignetes Verfahren haben PIER[4]), BJERRUM[5]) und SIEGEL[6]) ausgearbeitet. Es beruht auf dem Gedanken, dem Gase eine gewisse Menge anderer Gase zuzusetzen, die, durch elektrische Zündung zur Explosion gebracht, eine große Wärmemenge entwickeln. Die Messung erfolgt durch Aufzeichnung der Druckschwankungen einer in die Bombenwand eingelassenen Metallmembran[7]).

[1]) Über Anordnungen für die elektrische Messung, speziell für dieses „ballistische" Verfahren vgl. Kap. 14, S. 490.

[2]) Betr. weiterer Ausbildung der Methode vgl. A. EUCKEN und K. v. LÜDE, Z. physikal. Ch. (B) 5, 413. 1929, ferner M. TRAUTZ, Ann. Physik (4) 67, 463. 1922, 74, 285. 1924.

[3]) JOLY, Phil. Trans. (A) 182, 73. 1891; 185, 943 u. 961. 1894.

[4]) Z. physikal. Ch. 62, 385. 1908; daselbst auch ältere Literatur.

[5]) Ebenda 79, 513, 537; 81, 281. 1912.

[6]) Ebenda 87, 641. 1914.

[7]) Ein anderes Verfahren für sehr tiefe Temperaturen bei EUCKEN, Verh. Berl. Akad., Febr. 1912. Messungen bei der kritischen Temperatur bei K. u. L. SPLITTGERBER, Z. physikal. Ch. 124, 49. 1926.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen $c_p : c_v = \varkappa$ kann nach CLÉMENT und DESORMES oder nach der Staubfigurenmethode von KUNDT ermittelt werden[1]).

Schmelzwärme. Das allgemeine Verfahren besteht darin, daß zunächst die spezifische Wärme des Stoffes in festem und flüssigem Zustande (c_1 und c_2) bestimmt wird. Man ermittelt dann, welche Wärmemenge der Stoff von einer Temperatur t_a, welche über dem Schmelzpunkt t_s liegt, bis zu der unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Endtemperatur t_b des Kalorimeters abgibt; die Wärmemenge sei für die Gewichtseinheit gleich q. Dann ist die Schmelzwärme $\lambda = q - c_1 (t_s - t_b) - c_2 (t_a - t_s)$.

Experimentell gestaltet sich der Versuch so, daß man mit der in einem geeigneten Gefäß (Platin- oder Silberflasche) mit Thermometer enthaltenen Substanz drei Abkühlungsversuche macht, von denen zwei oberhalb des Schmelzpunktes beginnen. Liegt z. B. der Schmelzpunkt bei 50°, so erwärmt man auf 70°, auf 55° und auf 45° und läßt jedesmal bis zur Temperatur des Kalorimeters abkühlen. Aus der Verbindung des ersten und zweiten Versuchs ergibt sich die spezifische Wärme des flüssigen Stoffes, aus dem dritten die des festen Stoffes, und damit hat man das Material, um aus dem zweiten die Schmelzwärme nach der oben angegebenen Formel zu berechnen.

Zuweilen läßt sich die Substanz leicht unterkühlen. Geht die Unterkühlung bis auf die Temperatur des Kalorimeters, so braucht man nur, nachdem der Temperaturausgleich eingetreten ist, die Erstarrung durch Berührung mit einer Spur der festen Substanz einzuleiten, um unmittelbar die Schmelz- oder vielmehr die Erstarrungswärme bei der Temperatur des Kalorimeters zu erfahren. Diese ist allerdings von der Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur verschieden, und zwar um $\Delta\ (c_2 - c_1)$ zu klein, wo Δ der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt des Stoffes und der Temperatur des Kalorimeters, c_2 die spezifische Wärme des Stoffes in flüssiger und c_1 in fester Gestalt bedeutet. Die Schmelzwärme λ_s beim Schmelzpunkt ergibt sich daher aus der Schmelzwärme λ_t bei $t°$ nach

Läßt sich die Überkaltung nicht bis zur Temperatur des Kalorimeters, wohl aber bis etwas unter den Schmelzpunkt erzielen, so stellt man zwei Versuche an, bei denen man von der gleichen Temperatur ausgehend einmal mit fester, das andere Mal mit flüssiger Substanz arbeitet. Der Unter-

[1]) Vgl. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik. Anwendung auf dissoziable Gase bei SELLE, Z. physikal. Ch. 104, 1. 1923. Ein einfaches Verfahren, das auf der Oszillation einer Kugel beruht, welche in einem sehr genau zu ihr passenden Rohr durch ihren Fall eine Kompression bewirkt, hat RÜCHARDT, Physikal. Z. 30, 58. 1929 beschrieben.

schied der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist wieder gleich der Schmelzwärme bei der fraglichen Temperatur und muß, wie angegeben, korrigiert werden, wenn die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt ermittelt werden soll.

Es hat daher sowohl theoretische wie technische Vorteile, die Überkaltung nur in geringem Maße, um einige Zehntelgrade, stattfinden zu lassen. Bei welcher Temperatur während der schnellen Abkühlung im Kalorimeter die Erstarrung erfolgt, ist gleichgültig, falls sie nur überhaupt stattfindet.

Liegt der Schmelzpunkt unterhalb der Temperatur des Kalorimeters oder will man aus anderen Gründen den Schmelzprozeß dem Erstarrungsprozeß vorziehen, so wird in ganz entsprechender Weise, eventuell unter vorgängiger Abkühlung, verfahren, indem man den festen Körper im Kalorimeter schmelzen läßt, sei es unter Benutzung des Wärmeinhaltes der Kalori-

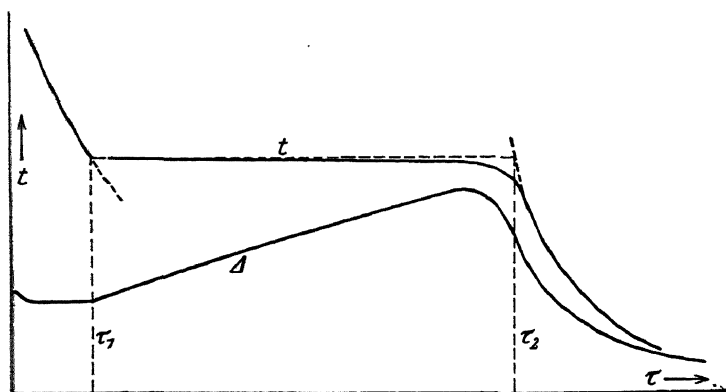



Fig. 325. Schmelzwärmebestimmung aus der Abkühlungskurve

meterflüssigkeit (z. B. bei Eis) oder durch Zuführung einer fremden Energiemenge, etwa auf elektrischem Wege[1]). Hierbei wird die Schwierigkeit der Überkaltung umgangen[2]).

Die Schmelzwärme kann auch aus dem zeitlichen Temperaturverlaufe der Erstarrung abgeleitet werden, wenn man sie nicht auf eine Kalorimeterflüssigkeit übergehen läßt, sondern die Temperatur im Objekt selbst verfolgt. Bei reinen Stoffen und bei kongruent schmelzenden Gemischen sollte dieser Verlauf von Anfang bis zu Ende horizontal sein (t in Fig. 325).

---

[1]) Vgl. A. WIGAND, Z. physikal. Ch. 63, 273. 1908.

[2]) Über Messungen bei hohen Temperaturen vgl. A. MAGNUS u. F. OPPENHEIMER, Z. anorg. Ch. 168, 305. 1927.

Abgesehen aber davon, daß unter Umständen schon sehr kleine Mengen von Fremdstoffen, die die Schmelzwärme selbst nicht merklich ändern, durch allmähliche Anreicherung im noch flüssigen Teile dessen Erstarrungspunkt herabdrücken und so den Knick des Überganges in die Nachperiode abrunden, kann hier die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe auch von den Versuchsumständen abhängen. Wenn die Substanz etwa in einem Ofen geschmolzen und dessen Heizung dann ausgeschaltet wird, so kühlen sich Mantel und Schmelze zunächst ungleich ab. Es folgt ein stationärer Zustand, in dem der Ofen die ihm vom Schmelzgut zugekommene Wärme mit gleicher Geschwindigkeit nach außen weiter abgibt. Dann besteht zwischen beiden eine konstante Temperaturdifferenz. Beginnt die Erstarrung, so kühlt sich der Ofen weiter ab, das Schmelzgut nicht; das führt zur Steigerung der Temperaturdifferenz und damit auch der Wärmeabgabegeschwindigkeit. Im Schmelzgut erstarren, namentlich wenn nicht gerührt werden kann, die äußeren Teile zuerst, und gerade wenn die Temperaturdifferenz gegen den Ofen ihren Maximalwert erreicht, werden die letzten Innenteile fest und liefern nur noch wenig Wärme. Da diese aber erst an die Gefäßwand geleitet werden muß, so kann dort schon eine tiefere Temperatur herrschen als im Innern. Ist die Erstarrungsgeschwindigkeit nicht hinreichend groß, so kann infolge dieser Steigerung des Wärmeverlustes eine Temperatur unter der der Erstarrung beobachtet werden, so daß auch hierdurch der horizontale Verlauf der Temperatur in einen geneigten verändert wird. Bleibt dieser Effekt in mäßigen Grenzen, so kann man durch Extrapolation von Vor- und Nachperiode auf die Temperatur des Erstarrungsbeginnes die Erstarrungsdauer ableiten (gemäß dem bei Fig. 315, 316 beschriebenen Verfahren). Weiterhin erhält man die gesamte in dieser Zeit abgegebene Wärme wie folgt.

Für den Moment des Erstarrungsbeginnes τ_1 (vgl. Fig. 325) ergibt die Vorperiode den Differentialquotienten $\frac{dt}{d\tau}$. Von da an bleibt zwar die Temperatur t der Schmelze ganz oder nahezu konstant, aber die Geschwindigkeit, mit der die Erstarrungswärme W abgegeben wird, läßt sich mittels der Wärmekapazität C des Objektes — einschließlich Tiegel, Thermometer usw. — für den Moment τ_1 schreiben als

$$\varrho = \frac{dW}{d\tau} = C \cdot \frac{dt}{d\tau}.$$

Weiterhin wächst ϱ entsprechend der Zunahme des Temperaturunterhiedes Δ gegen den Ofen, und ist dieser bekannt, so läßt sich ϱ über das

Erstarrungsintervall nach

$$\frac{}{d\tau} : \frac{d \log \Delta}{d\tau}$$

berechnen.

Δ wird am besten mittels eines Differentialverfahrens zugleich mit t bestimmt; besonders bequem ist dafür ein Thermoelement mit zwei Lötstellen wie es in Kap. 19, S. 716 beschrieben wird. Die eine von ihnen kommt in das Schmelzgut, die andere berührt die innere Ofenwand. Man erhält dann einen Verlauf nach Fig. 325 Kurve Δ.

Indirekte Bestimmung der Schmelzwärme. Durch Zusatz von Stoffen, die in der Schmelze löslich, im erstarrten Stoff unlöslich sind, wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Nach VAN'T HOFF steht diese Erniedrigung der Schmelztemperatur in zahlenmäßiger Beziehung zu der Molarkonzentration des Zusatzes in der Schmelze, der absoluten Schmelztemperatur und der Schmelzwärme. Sind die beiden ersten bekannt, so läßt sich die Schmelzwärme berechnen[1]). Näheres siehe im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen. Auch aus der Volumenänderung beim Schmelzen und der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke läßt sich auf Grund einer thermodynamischen Beziehung die Schmelzwärme berechnen[2]).

Verdampfungswärme. Die Verfahren sind im Prinzip verwandt mit denen, welche für die Schmelzwärmebestimmung benutzt werden können. Die Durchführung wird jedoch etwas erschwert durch den Umstand, daß bei der Verdampfung Substanzverluste und infolge davon auch Fehler der Wärmemessungen auftreten können. Denn der Dampfdruck beim Siedepunkt ist viel größer als der beim Schmelzpunkt und die Größe des Dampfvolumens verbietet im allgemeinen die Umwandlung in einem einzigen Gefäße erfolgen zu lassen wie bei dem Schmelzvorgange.

Man kann die Substanzmenge entweder im Verdampfungsgefäße oder im Kondensator wägen, ebenso auch die in diesem gewonnene Wärme der Kondensation oder die in jenen verbrauchte Verdampfungswärme messen. Von den vier hiernach möglichen Anordnungen sind zwei den anderen vorzuziehen, und zwar jene, bei welchen die Wärme und Substanzmenge an demselben Teile des Apparates ermittelt werden. Bestimmt man die Verdampfungswärme, so soll man auch den Gewichtsverlust des Verdampfers messen (I), mißt man aber die im Kondensator frei gewordene Wärme, so

---

[1]) Vgl. z. B. EYKMAN, Z. physikal. Ch. 3, 203. 1889.

[2]) Vgl. G. TAMMANN, „Kristallisieren und Schmelzen". Leipzig 1903. S. 72. Diese allgemeine thermodynamische Beziehung ist die Formel von CLAUSIUS-CLAPEYRON.

soll man dort auch die Gewichtszunahme feststellen (II). Dagegen soll man die Messung der zugeführten Verdampfungswärme nicht mit Substanzwägung im Kondensator verbinden (III) — oder die Kondensationswärme messen und den Verdampfer wägen (IV). Denn auf dem Wege von einem Teile zum anderen werden sich an den Dampfwegen Substanzmengen kondensieren können, dann gibt die Methode III zu große Verdampfungswärmen und IV zu kleine.

Fig. [illegible] Einfache [illegible]

Bei dem Verfahren II ist noch zu beachten, daß es die im Verdampfer zugeführte Wärmemenge und außer ihr die Abkühlungswärme des Kondensates über die Temperaturdifferenz von Verdampfer und Kondensator liefert. Dieser Zusatzbetrag muß also aus der Wärmekapazität berechnet werden, wenn nach der Verdampfungswärme bei der Verdampfertemperatur gefragt wird.

Dennoch soll, wenn möglich, stets das Verfahren I gewählt werden. Dabei sind zwei Fehlerquellen zu vermeiden: erstens Substanzverlust durch Spritzen, zweitens Substanzverlust während der Zeit des Anwärmens auf die Siedetemperatur und während der Abkühlung, bevor der Apparat geöffnet wird. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten. Das Spritzen ist wohl überhaupt nicht so schädlich, wie man früher angenommen hat, man kann es wirksam durch Dampfscheider bekämpfen, die mit dem Verdampfer zu wägen sind und dem Dampfe einen mehrfach gekürzten Weg an Wänden vorbei vorschreiben. Recht wirksam sind bereits die einfachen Formen nach Fig. 326, von denen *a* nur aus einem über dem Gefäße befestigten Trichter mit kleiner Öffnung, *b* aus einer flachen Scheibe besteht[1]).

Fig. 327.
Dampfscheider nach SCHIFF

R. SCHIFF[2]) hat zur Zurückhaltung mitgerissener Flüssigkeitsstopfen den Aufsatz Fig. 327 angewendet, in den der Dampf in der Pfeilrichtung ein-

[1]) Über Formen, welche bei den anderen Verfahren gebraucht werden können, . viel benutzten Verfahren II, vgl. S. 449, Anm. 1.

[2]) Lieb. Ann. 234, 358. 1886.

tritt. Sein Apparat beruht, wie der in Fig. 328 dargestellte von BERTHELOT[1]) auf dem Prinzip II (s. o.). Bei diesem ist guter Schutz des Kalorimeters gegen die Erwärmung durch die über ihm liegende Heizflamme nötig; man ersetzt diese heute mit Vorteil durch elektrische Innenheizung[2]). Der untere Teil mit der Kühlschlange[3]) wird nach Messung des Kalorimetereffektes abgenommen und gewogen. Man erhält also die Verdampfungswärme für die Temperatur t_c des Kalorimeters und hat diese eventuell umzurechnen.

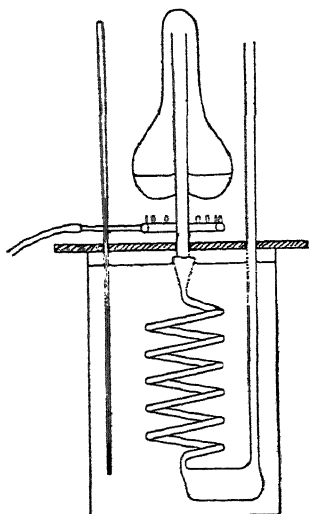



Fig. 328.
er Verdampfungs-
wärme nach BERTHELOT

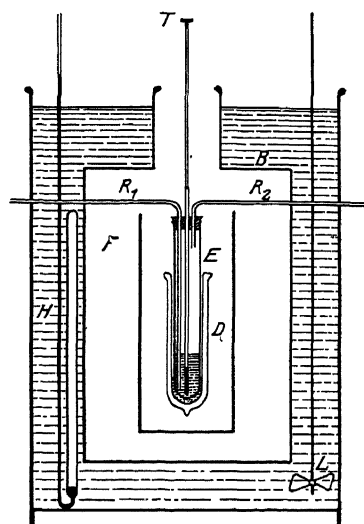



Fig. 329.
Verdampfung im Gasstrome

Ist die Wärmemenge q für m Gramm Substanz bei t_c gemessen und bedeutet c die mittlere spezifische Wärme des Kondensates zwischen t_c und einer anderen Temperatur t_s (etwa des Verdampfers), so ist die spezifische Verdampfungswärme

$$m$$

zweckmäßig ist es, während der Verdampfung ein chemisch indifferentes Gas durch die Substanz zu leiten, natürlich ist dieses genau auf

[1]) Thermochem. Messungen S. 63. Andere, für sehr genaue Messungen bestimmte Anordnungen finden sich bei A. EUCKEN, Handb. d. Experimentalphysik VIII, 1. (Leipzig 1929).

[2]) Vgl. KAHLENBERG, J. physical Chem. 5, 215. 1901.

[3]) Ist das Kondensat fest, so darf die Kühlschlange nicht eng sein. Meist wird ein gerades weites Rohr genügen.

die Versuchstemperatur vorzuwärmen. Dies geschieht am besten mittels eines Schlangenrohres, welches im Dampfe der Substanz selbst erwärmt ist — und zwar in einem besonderen Raume. Heizt man auch das Versuchsmaterial in seinem eigenen Dampfe, so nimmt die Anordnung eine besonders einfache Form an. Man legt das Gasrohr außen um den Verdampfer, führt sein Ende in die Substanz ein, verschließt den Verdampfer oben, setzt dort ein Absaugrohr an und umspült das Ganze in einem gemeinsamen äußeren Gefäße mit dem Dampfe. Eine etwas andere Anordnung für diesen Zweck zeigt Fig. 329[1]). Soll die Messung unterhalb der normalen Siedetemperatur, d. h. bei Unterdruck erfolgen, so sind Druckregulatoren anzuwenden, vgl. dazu Kap. 9, S. 292.

Das Entfernen des Dampfes kann auch durch Anschließen an ein Vakuum oder einen starken Kondensator geschehen, der den Druck so klein macht, daß eine rasche Strömung entsteht (Kühlmittel oder chemische Absorption).

Die Verdampfungswärme wird, wie schon erwähnt, am besten elektrisch zugeführt. Man legt einen Heizdraht (Spule) in die Substanz ein und mißt Stromstärke und Spannungsfall (vgl. darüber Kap. 14), 1 Watt entspricht 0,4184 cal. Den Heizdraht kann man auch zugleich als Widerstandsthermometer benutzen, wenn sein Widerstand als Temperaturfunktion bekannt ist (vgl. Kap. 19). Zu berücksichtigen ist der Wärmeverlust durch Ableitung in den Zuführungsdrähten.

Fig. 330.
Kühlrohr im Verdampfer

Auch der Substanzverlust während der Abkühlung läßt sich meist klein machen, wenn man diese beschleunigt. Hierzu eignet sich ein in den Verdampfer eingebautes Rohr, das von außen zugänglich ist und durch welches sofort nach Unterbrechung der Heizung kalte Luft gesaugt oder geblasen werden kann (vgl. Fig. 330).

Da der Dampfdruck exponentiell von der Temperatur abhängt, so genügt schon kurzdauernde Kühlung, um die Verluste merklich herabzusetzen. Dagegen ist der beim Anheizen entstehende Verlust unter Umständen beträchtlich. Man eliminiert ihn am besten durch Verkürzung der Zeit des Anheizens im Verhältnis zur Versuchsdauer oder durch Anstellung von zwei Versuchen, bei denen die Anheizung in ganz gleicher Weise ausgeführt wird, die Hauptdauer des Versuches aber (unter sonst gleichen Bedingungen) verschieden lang ist.

[1] Vgl. A. W. Smith, J. Am. chem. Soc. 45, 2080. 1923.

Bedeuten x den Substanzverlust während des Anheizens, a_1 und a_2 die beiden Gewichtsverluste während der Dauer des eigentlichen Versuchs, und sind w_1 und w_2 die für a_1 und a_2 gemessenen Wärmemengen, so ist die wahre Verdampfungswärme pro Mengeneinheit gleich $\frac{(x + a_1) - (}{w_1 - }$

$w_1 -$ Man muß a_1 und w_1 groß gegen a_2 resp. w_2 machen.

Messungen bei tiefen Temperaturen sind nach denselben Grundsätzen anzustellen, nur wird man noch sorgfältiger auf Wärmeschutz gegen die Umgebung achten müssen. Dieser ist am besten dadurch zu bewirken, daß der Verdampfer frei in einem Hochvakuumraume hängt, wie das S. 440 bezüglich der spezifischen Wärme besprochen wurde. Die Heizung erfolgt auch hier durch elektrischen Strom; die Temperatur wird mittels Widerstandsthermometer oder Thermoelement bestimmt. Die verdampfte Menge kann, da sie beim Austritt aus dem Verdampfer auf höhere Temperatur kommt, aus dem Volumen des Dampfes bestimmt werden; verhält sich dieser nicht hinreichend genau wie ein ideales Gas, so sind die entsprechenden Korrekturen anzubringen. Diese kann man aus der Kompressibilität ableiten (vgl. Kap. 8, S. 272). Unter Umkehrung dieses Verfahrens kann man dort das Gas abmessen, dann bis fast auf die Temperatur des Kalorimeters vorkühlen und in diesem kondensieren. Nach diesem Verfahren konnten A. EUCKEN und DONATH[1]) sehr genau die Verdampfungswärme von NH_3, CO_2, N_2O und HCl bei kleinen Drucken bestimmen.

Für Messungen bei hohen Temperaturen muß natürlich ebenfalls die thermische Isolation besonders wirksam eingerichtet werden.

Glas kann als Gefäßmaterial oberhalb 500° (Duranglas) nicht mehr verwendet werden sondern ist durch Metall oder Porzellan zu ersetzen. Prinzipiell ändert sich an der Arbeitsweise[2]) nichts. Schwierigkeiten können auftreten, wenn Verdampfungswärmen unter hohem Druck gemessen werden sollen. Die notwendige Verstärkung der Gefäße erhöht deren Eigenkapazität, unter Umständen auch den Wärmeverlust durch Leitung. Am besten benutzt man auch hier das Prinzip I (vgl. S. 448), das die wenigsten Korrekturen erfordert. Der entstandene Dampf muß dann ein Drosselventil passieren[3]), vor dem ein Manometer angebracht ist. Dieses ist ent-

[1]) Z. physikal. Ch. 124, 181. 1926.

[2]) Die S. 470 erwähnte Kalorimeterkonstruktion von ROTH und KANGRO dürfte sich für solche Bestimmungen einrichten lassen.

[3]) Vgl. dazu die Anordnung von K. BENNEWITZ u. N. ANDRÉEWA, Z. physikal. Ch. (A) 142, 39. 1929. Messungen hochsiedender Stoffe nach diesem Prinzip haben J. H. AWBERY u. E. GRIFFITHS, Pr. physic. Soc. London 36, 363. 1924 ausgeführt.

behrlich, wenn die Verdampfungstemperatur konstant gehalten werden kann. Dazu bringt man das Verdampfungsgefäß in ein thermisch isoliertes Bad und hält dessen Temperatur durch Zufuhr gemessener Heizenergie konstant. Diese stellt dann — nach Anbringung der Verlustkorrekturen — die verbrauchte Verdampfungswärme dar.

Präzisionsmessungen mit komplizierten aber genau arbeitenden Anordnungen haben HENNING[1]) und OSBORNE und VAN DUSEN[2]) ausgeführt.

Sublimationswärme. Feste Stoffe verdampfen nur an der Oberfläche. Da man sie nicht gut rühren kann und ihre Wärmeleitfähigkeit meist gering ist, so läßt sich die Verdampfungstemperatur nur sehr wenig sicher bestimmen. Darum arbeitet man am besten mit Kondensation des Dampfes von bekannter Temperatur und Messung der entwickelten Wärme. Im Prinzip läßt sich das so machen, daß man in einem evakuierten Gefäße die Substanz bei bestimmter Temperatur verdampfen läßt und in den Dampf ein Gefäß hängt, welches innen mit einer Flüssigkeit von bekannter Menge und großer Wärmekapazität gefüllt und mit einem Thermometer versehen ist.

Fig. 331. Schema der Sublimations-

Man ermittelt zunächst die Vorperiode während des Anheizens und läßt dann genügend Dampf auf der Außenwand kondensieren. Hierauf nimmt man den Kondensator ab und stellt durch Wägen die kondensierte Menge fest. Die während des Anheizens kondensierte Menge ist — bei gleicher Arbeitsweise — nach S. 451f. besonders zu ermitteln[3]).

Wärmeleitung und bei hohen Temperaturen besonders die Wärmestrahlung können Fehler verursachen.

Wenn irgend möglich, ermittelt man die Sublimationswärme als Summe von Schmelz- und Verdampfungswärme. Diese muß dann für mehrere Temperaturen bestimmt und auf den Schmelzpunkt extrapoliert werden (eventuell mittels der spezifischen Wärme nach der Formel S. 450).

Indirekte Bestimmung der Verdampfungswärme. Mit Hilfe der bekannten CLAPEYRONschen Formel läßt sich die Verdampfungswärme aus

[1]) Ann. Physik (4) 29, 441. 1909.

[2]) Bl. Bur. Stand. 14, 133 u. 399. 1918.

[3]) Man kann im Kondensator auch eine verdampfbare Flüssigkeit von bekannter Verdampfungswärme verwenden. Dann ist außer der Temperaturzunahme der Verdampfungsverlust zu bestimmen (Verdampfungskalorimeter).

der Siedetemperatur, deren Druckkoeffizienten und den Räumigkeiten von Flüssigkeit und Dampf berechnen.

Darf der Dampf als ideales Gas betrachtet werden, so geht diese Formel in

$$M \cdot l = RT^2 \cdot \frac{d \ln p}{d T} = 4{,}571 \cdot T^2 \cdot \frac{d \log p}{d T}$$

über, wo M das Molargewicht, Ml also die molare Verdampfungswärme bedeutet.

Ist das aber nicht richtig und will man deshalb die strenge Formel

$$l = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot (v_d - v_f) = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot \frac{d_g \cdot d_f}{d_g + d_f}$$

oder bei nicht zu hohen Temperaturen einfacher

$$l = \frac{dp}{dt} \cdot T \cdot v_d = \frac{dp}{dt} \cdot T \cdot d_g$$

anwenden, wobei v_d und v_f die spezifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit, d_g und d_f die Dichten bedeuten, so muß besonders sorgfältig die Dampfdruckkurve bestimmt werden, da $\frac{dp}{dT}$ temperaturabhängig ist.

Ähnlich wie die Schmelzwärme kann man nach ARRHENIUS-BECKMANN die Verdampfungswärme aus dem Siedepunkt, dessen Erhöhung durch Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes, und der Molarkonzentration des letzteren berechnen[1]). Betreffs Ausführung der Bestimmung vgl. ferner das Kapitel über Molargewichtsbestimmungen, sowie das S. 284ff. über Siedepunktsbestimmungen Gesagte.

Verdampfungswärme von Gemischen. Man verfährt wie bei einheitlichen Flüssigkeiten, muß aber, falls nur ein Teil des Materials zur thermischen Wirkung kommt, außer dessen Menge auch seine Zusammensetzung ermitteln.

Lösungswärme. Flüssige und feste Körper, letztere im Zustande eines möglichst feinen Pulvers, werden auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht und dann in dem Wasser desselben oder einer anderen Flüssigkeit, eventuell innerhalb einer Reaktionskammer (s. S. 456), aufgelöst. Am bequemsten erreicht man dies häufig dadurch, daß man die Stoffe in gewogene dünnwandige Glaskugeln oder Zylinder einschmilzt, diese in das Kalorimeter einsenkt und nach erfolgtem Temperaturausgleich zertrümmert, um

[1]) Vgl. hierüber ROLOFF, Z. physikal. Ch. 11, 7. 1893; BECKMANN, FUCHS und GERNHARDT, daselbst 18, 473. 1895. DRUCKER u. WEISSBACH, ebenda 117, 209. 1925.

den Inhalt zur Lösung zu bringen[1]). Dies Verfahren versagt zuweilen in solchen Fällen, wo die Reaktion sehr heftig ist, doch kann man sich da häufig durch die Anwendung mehrerer kleiner Substanzkugeln, oder durch Einwickeln des Stoffes in Seidenpapier helfen; geht das nicht, so hat man je nach der Natur des Falles auf andere Weise für eine langsame und regulierbare Wechselwirkung zwischen der Substanz und der Flüssigkeit Sorge zu tragen. Ferner ist die Methode nicht anwendbar, wenn es sich um Salze handelt, die, wie wasserfreies Natrium- und Magnesiumsulfat, unter solchen Umständen zu harten Kuchen zusammenbacken, welche sich dann nur äußerst langsam lösen. Solche Salze bringt man in ein Wägeglas, welches man nach Art der Pfefferbüchsen mit einem grobmaschigen Sieb[2]) versieht, und streut das Pulver in möglichst verteiltem Zustande in das Wasser, wodurch das Zusammenbacken völlig vermieden werden kann[3]).

Gase leitet man unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters, wobei man je nach der größeren oder geringeren Leichtigkeit der Absorption für eine entsprechend ausgiebige Berührung, insbesondere durch die Bildung kleiner Blasen, Anwendung von Schlangenröhren (vgl. S. 335), Sorge zu tragen hat. Die Bestimmung der gelösten Menge wird wohl fast ausnahmslos durch die Analyse des Kalorimeterinhaltes erfolgen; daher ist es ohne Bedenken, wenn etwas Gas ungelöst entweicht. Denn der einzige Fehler, welcher dadurch bedingt wird, ist die Mitführung einer entsprechenden Menge Wasserdampf, dessen latente Wärme dem Kalorimeter verloren geht; doch ist, wie man sich durch Rechnung überzeugen wird, dieser Fehler verschwindend klein; er kann dadurch vermindert werden, daß man das Gas vorher mit Wasserdampf belädt.

In theoretischer Hinsicht ist die sogenannte „letzte oder theoretische Lösungswärme", d. h. die Lösungswärme in der gesättigten Lösung, von Wichtigkeit. Man bestimmt sie entweder mittelbar dadurch, daß man die Lösungswärmen ermittelt, welche verschiedene Mengen eines Stoffes in derselben Menge Lösungsmittel entwickeln, oder unmittelbar dadurch, daß man eine schwach übersättigte Lösung durch Berührung mit einer Spur des festen Stoffes zum Auskristallisieren bringt. Die „letzte Lösungswärme" kann häufig bequemer aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bestimmt werden. Vgl. hierüber das Kapitel „Löslichkeit".

---

[1]) Ein gerades unten mit paraffiniertem Kork und Glasstab oder nach unten beweglichem Schliffstopfen verschlossenes Glasrohr ist vorzuziehen.

[2]) Als Siebstoff eignet sich die in beliebiger Maschenweite erhältliche seidene
g

[3]) Über Anordnungen für größere Genauigkeit (0,5‰) vgl. Cohen und andere, hysikal. Ch. **95**, 305. 1922; **93**, 385. 1919; **112**, 141. 1924 und die unten zitierte von E. Lange.

Die Lösungswärme schwer löslicher Salze ergibt sich aus der Fällungswärme, wenn die reagierenden Salzlösungen als vollständig dissoziiert angesehen werden können.

Löst man einen Stoff in so großer Menge eines anderen, daß die entstehende Lösung in thermodynamischem Sinne als „unendlich verdünnt" betrachtet werden darf, d. h. bei weiterem Zusatze von Lösungsmitteln keine Wärmetönung mehr zeigt, so erhält man die „erste" Lösungswärme oder „Lösungswärme für unendliche Verdünnung". Diese wird mit der „letzten Lösungswärme" praktisch gleich bei sehr geringer Löslichkeit. Löst man zu zwei beliebigen Konzentrationen auf, so ist der Unterschied der beiden Lösungswärmen — abgesehen von etwaiger geleisteter Arbeit — gleich der Verdünnungswärme von der einen Lösung auf die andere. Brauchen m_0 Mol Bodenkörper 1 Mol Lösungsmittel zur Bildung gesättigter Lösung und entwickeln dabei die letzte Lösungswärme $\frac{Q_0}{m_0}$, entsprechen ferner Q_1 und Q_2 den Mengen m_1 und m_2 Mol und ist Q_∞ die erste Lösungswärme, so kann man schreiben

$$Q_1 = Q_\infty + a m_1 + b m_1^2 \ldots$$

Die Verdünnungswärme zwischen

$$q = Q_2 - Q_1 = a(m_2 - m_1) + b(m_2^2 - m_1^2$$

zwischen m_2 und m_0

$$q_2 = Q_1 - Q_0 = a(m_2 - m_0) + \quad {}^2 \quad {}^2$$

und von m_2 bis zu unendlicher Verdünnung

$$q_2^1 =$$

Kalorimeter mit Reaktionskammer. Chemische Vorgänge, welche ohne Berührung mit dem Wasser des Kalorimeters ausgeführt werden sollen, läßt man in einer Kammer erfolgen, welche in das Wasser versenkt ist und je nach dem besonderen Zweck aus Glas, Platin oder anderem Material besteht. Für sehr viele Zwecke kann man sich z. B. eines etwas weiten Probierröhrchens bedienen, welches durch den Deckel des Kalorimeters geführt wird. Die reagierenden Stoffe werden zunächst, in Glaskügelchen eingeschlossen oder sonst vor dem Eintritt in die Reaktion geschützt, in die Kammer gebracht; nach erfolgtem Temperaturausgleich läßt man durch Zertrümmern der Kügelchen oder sonst auf geeignete Weise den Vorgang eintretn und sorgt durch entsprechendes Rühren dafür, daß die erzeugte Wärme möglichst schnell an das Kalorimeterwasser abgeführt wird. Ent-

wickeln sich Gase, so kann man sie mittels eines seitlichen Ansatzes durch eine im Kalorimeter liegende Kühlschlange führen, wobei die Reaktionskammer natürlich verschlossen bleiben muß[1]).

Reaktionen in verdünnten Lösungen. Eine große Anzahl von Vorgängen, namentlich die überaus wichtigen mit der Salzbildung zusammenhängenden, erfolgt auch in sehr verdünnten Lösungen so schnell, daß sie der kalorimetrischen Messung zugänglich sind. Der entsprechende kalorimetrische Apparat erlangt bei derartigen Versuchen eine besondere Gestaltung durch den Umstand, daß zwei Flüssigkeitsmengen von annähernd gleichem Volum vermischt werden müssen.

Fig. 332.
Einfaches Mischungskalorimeter

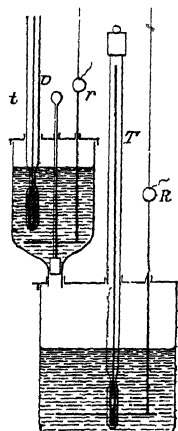



Fig. 333.
Mischungskalorimeter nach '

Die einfachste, für Genauigkeiten von etwa 1% verwendbare, Anordnung ist die von BERTHELOT (l. c.). Der eine Anteil der beiden in Reaktion tretenden Flüssigkeiten befindet sich im Kalorimeter, während der andere in einer weithalsigen Flasche enthalten ist, die auf Korkschneiden innerhalb einer spiegelnden Metallhülle steht (Fig. 332). Das eingesenkte Thermometer, das zur Beobachtung des Temperaturganges dient, kann gleichzeitig als Rührer benutzt werden. Kurz vor dem Moment, wo die Flüssigkeiten vermischt werden sollen, werden Thermometer und Rührer entfernt, worauf man den Flaschenhals mit einem weichen Tuch oder einer hölzernen, mit Kork ausgelegten Zange anfaßt und gleich darauf den Flascheninhalt in einem Zuge zu der im Kalorimeter befindlichen Flüssigkeit gießt[2]).

Eine Anordnung für größere Genauigkeit ist von J. THOMSEN angegeben worden. Sie besteht in einem Gefäß mit Bodenventil, welches

[1]) Ist diese fest genug, so braucht man die Gase nicht abzuleiten, sondern läßt sie ihre Wärme durch die Kammer abgeben; vgl. darüber unten „Verbrennungswärme". Man beachte, daß im zweiten Falle die Reaktionswärme bei konstantem Volumen, im anderen dagegen die bei konstantem Druck gemessen wird. Beide sind nicht genau einander gleich.

[2]) Die Schutzhülle wird meist entbehrlich, wenn man statt des Kolbens ein DE- Gefäß benutzt. Natürlich muß stets bestimmt werden, wieviel von der durch Benetzung der Wände beim Umgießen zurückbleibt.

oberhalb des Kalorimeters so angebracht ist, daß der Inhalt sich beim Lüften des Ventils in das Kalorimeter ergießt. Es ist praktisch, dieses Gefäß aus Glas herstellen zu lassen, denn da seine Wärmekapazität nicht in Frage kommt, so sind gläserne Gefäße nicht nur wohlfeiler, sondern häufiger — und wegen ihrer Durchsichtigkeit auch angenehmer — verwendbar. Der Apparat ist unter Fortlassung bekannter Teile in Fig. 333 gezeichnet; unten ist das Kalorimeter mit seinem Thermometer T und Rührer R, oben das Hilfsgefäß mit der gleichen Ausstattung t und r, sowie dem mittels einer Glasstange betätigten Ventil v. Das obere Gefäß ist natürlich gegen den Wärmeverkehr mit der Umgebung gleichfalls durch metallene Zylinder zu schützen.

Das Wesentliche bei allen diesen Anordnungen ist die Anwendung zweier Thermometer, welche beide während des ersten Teiles der Messung abgelesen werden. Sie müssen daher nach S. 113 völlig verglichen sein. Ob die Reduktion richtig ausgeführt ist, erkennt man nach Thomsens Vorgange am besten daran, daß man die beiden Gefäße mit Wasser beschickt und die beiden Wassermassen zusammentreten läßt; die nach der untenstehenden Formel zu berechnende Wärmetönung muß Null sein, und aus den Abweichungen von diesem Wert ersieht man die Fehlergrenze der Anordnung.

Um diese Fehlerquelle nach Möglichkeit zu vermeiden, ist es gut, wenn man den Temperaturunterschied beider Flüssigkeitsmengen, sowie den Wärmeaustausch mit der Umgebung (während des ersten Teils des Versuchs) möglichst klein macht. Es ist daher ratsam, den ganzen Apparat fertig beschickt längere Zeit (über Nacht) sich selbst zu überlassen.

Die im Kalorimeter auftretende Wärmetönung ergibt sich, wenn A die Wärmekapazität der oberen, B die der unteren Flüssigkeit, t_a und t_b die entsprechenden Temperaturen, t die Endtemperatur (sämtlich korrigiert) und b die Wärmekapazität des Kalorimeters mit Zubehör ist, nach der Formel

$$q = A\,(t - t_a) + (B + b)\,(t - t_b),$$

wobei die Voraussetzung gemacht ist, daß die Wärmekapazität des Reaktionsproduktes gleich der Summe der Wärmekapazitäten A und B der beiden Lösungen vor der Reaktion ist. Für A und B wird (S. 416) bei wässerigen Lösungen gewöhnlich die Wärmekapazität (oder das numerisch gleiche Gewicht) des Lösungswassers (Thomsen) oder eines dem Volum der Lösung gleichen Volums Wasser (Berthelot) gesetzt. Beide Annahmen treffen um so mehr zu, je verdünnter die Lösungen sind.

Mit Hilfe der obigen Versuchsanordnungen kann man sehr viele rasch ablaufende Reaktionen in verdünnten Lösungen untersuchen: Neutralisations-, Fällungs-, Oxydations-, Mischungs- und Verdünnungswärmen usw. Die elektrolytische Dissoziationswärme schwacher Säuren bestimmt man in der obigen Anordnung, indem man von der direkt gemessenen Neutralisationswärme mit einer starken Base (etwa NaOH) die Bildungswärme von Wasser aus seinen Ionen H und OH (13,7 kcal) abzieht. Über die Kompensation negativer Wärmetönungen durch elektrische Heizung vgl. u. a. H. v. STEINWEHR (l. c.).

Man darf nicht übersehen, daß durch die Anwendung zweier Thermometer eine Verdoppelung der Thermometerfehler bedingt wird. Es ist deshalb, wenn die Dimensionen der Apparate das nicht verbieten, sehr zweckmäßig, das zweite Gefäß durch ein leicht zu öffnendes Röhrchen oder eine in die erste Flüssigkeit eingesetzte Pipette zu ersetzen, deren Auslaufrohr zunächst nach oben und dann wieder nach unten abgebogen ist. Die Mischung erfolgt dann durch leichtes Blasen in das obere Ansatzrohr[1]), eventuell noch durch Zurücksaugen.

Differentialkalorimeter. Sind die zu messenden Verdünnungs- oder Mischungswärmen sehr klein, so arbeitet man vorteilhaft nach einer Differentialmethode. In einem gut isolierenden Mantel werden zwei bezüglich aller Einzelheiten möglichst gleiche voneinander thermisch getrennte Kalorimeter gesetzt, man beschickt beide mit der gleichen Menge Lösungsmittel und läßt dann aus eingesetzten Röhrchen oder Pipetten (s. o.) in das eine reines Lösungsmittel, in das andere ein gleiches Volumen der zu verdünnenden Lösung einlaufen. Es treten dann alle sekundären — durch die Anordnung bedingten — thermischen Effekte in beiden Gefäßen auf, und zur Beobachtung gelangt nur der Verdünnungseffekt in dem einen Gefäße. Natürlich kann man auch in die Kalorimeter statt Lösungsmittel gleiche Mengen derselben Lösung einfüllen. Im ersten Falle erhält man die Wärme der Verdünnung einer Lösung auf das Vielfache ihres Volumens, im zweiten die der Verdünnung um einen Bruchteil von diesem. Die Temperaturänderung mißt man bei solchen sehr feinen Bestimmungen mittels Batterien von Thermoelementen (vgl. Kap. 19), etwa 100 (NERNST) oder 1000 (E. bis auf etwa 10^{-6} Grad genau[2]). Übrigens muß in diesen Fällen

[1]) v. STEINWEHR, Z. physikal. Ch. 38, 189. 1901; ferner RICHARDS u. ROWE, J. Am. chem. Soc. 44, 687. 1922; WÜST u. E. LANGE, Z. physikal. Ch. 116. 161. 1925; DRUCKER u. WEISSBACH, ebenda 117, 209. 1927; RANDALL u. BISSON, J. Am. chem. Soc. 42, 347. 1920; vgl. auch die im folgenden erwähnten Arbeiten von NERNST und E. LANGE.

[2]) Vgl. darüber die Arbeiten von NERNST, ORTHMANN und NAUDÉ, von E. LANGE und seinen Mitarbeitern, sowie von anderen Autoren, die bis 1928 in der Monographie Lösungs- und Verdünnungswärme starker Elektrolyte (Berlin, Gebr. angeführt sind.

auf die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Verdünnung Rücksicht genommen werden.

Man kann auch statt Differenzen Absolutwerte in dieser Weise messen, d. h. jede beliebige Wärmetönung wie in einem einfachen Kalorimeter bestimmen, wenn die in dem einen Gefäße entwickelte Wärmemenge bekannt ist. Das läßt sich durch elektrische Heizung dieses Teiles erreichen; dabei geht allerdings die völlige Symmetrie beider Gefäße verloren; um sie wieder herzustellen, baut man die Heizeinrichtung in beide Gefäße in gleicher Weise ein und benutzt nur die eine.

Übrigens kann das Differentialthermoelement auch durch andere Differentialthermometer ersetzt werden[1]), z. B. zwei gleiche Widerstandsdrähte, deren Temperaturunterschied dann in der WHEATSTONEschen Schaltung zu messen ist (vgl. Kap. 14, S. 506). Dies bietet unter Umständen Vorteile, weil die große Fläche des Widerstandsthermometers mehr Sicherheit dafür gewährt, daß die mittlere Temperatur gemessen wird, als die punktförmige Lötstelle eines Thermoelementes. Bei einer Thermobatterie kann man zwar die einzelnen Lötstellen über den Raum verteilen, doch ist dies konstruktiv umständlich.

Strömungskalorimeter. Man hat auch versucht, die beiden auf ganz gleiche Temperatur gebrachten Flüssigkeiten in einem besonderen Gefäße durch Strömung zu vermischen und dann abfließen zu lassen, wobei die Temperatur des Gemisches bestimmt wird. Ein besonderer Vorteil hat sich aber dadurch bisher noch nicht ergeben[2]).

Verbrennungswärme. Das beste Verfahren zur Bestimmung von Verbrennungswärmen besteht in der von BERTHELOT eingeführten Verbrennung mit auf 25 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäß. Das Verfahren war durch die Kostbarkeit des Apparates, der mit Platin ausgekleideten „kalorimetrischen Bombe“ lange nahezu unzugänglich; nachdem aber MAHLER die Platinauskleidung durch eine solche von Email ersetzt hat, ist der Apparat allgemeiner Anwendung fähig. In der Technik werden auch Bomben mit Nickelauskleidung benutzt. Bei diesen ist eine Korrektur für Angriff durch Säure anzubringen[3]).

---

[1]) Über andere Formen Ausdehnungskalorimeter vgl. S. 398. Eine Mikroform bei L. WERTENSTEIN, J. Physique Rad. (6) 1, 126. 1920.

[2]) Vgl. CALLENDAR u. BARNES, Phil. Trans. London (A) 199, 55. 1902; SWANN, Pr. Roy. Soc. (A) 82, 147. 1909, Phil. Trans. (A) 210, 199, 1910; SCHEEL u. HEUSE, Ann. Physik (11) 37, 79. 1912 für Gase.

Ferner vgl. F. W. PRATT, J. Franklin Inst. 185, 663. 1918; KEYES, GILLESPIE u. MITSUKURI J. Am. chem. Soc. 44, 707. 1922.

[3]) Vgl. STOPPEL u. HARDING, Ind. eng. Chem. 20, 1214. 1928.

Neuerdings hat W. A. ROTH[1]) den KRUPPschen „nichtrostenden“ Stahl für solche Bomben verwendet und gefunden, daß dieses Material sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit auch gegen die Verbrennungsprodukte vorzüglich eignet, sofern keine Halogene vorhanden sind. Man hat hier auch den Vorteil, daß nur ein Konstruktionsstoff verwendet wird, so daß die Ermittlung der Wärmekapazität aus dem Gewicht keine Unsicherheit enthält. Die Form des Instrumentes ist dieselbe, die LANGBEIN der alten BERTHELOT-Bombe gegeben hat, und die schon lange in der Praxis eingeführt ist. Die spezifische Wärme dieses Stahles beträgt 0,1163. ROTH[2]) hat auch neuerdings eine wesentlich kleinere Form für geringe Substanzmengen konstruiert. Gleichfalls hat sich nach ROTH die Auskleidung der Bombe mit Bromsilber[3]) bewährt; besonders als Schutz gegen Halogene.

Der Sauerstoff wird am bequemsten in stählernen Flaschen auf 100 Atmosphären verdichtet angewendet, wobei man zwei Flaschen an ein T-Rohr setzt, so daß, wenn der Druck in der einen unter 25 Atmosphären gefallen ist, man die Füllung bis auf diesen niederen Druck beginnt und aus der zweiten, frischen Flasche bis auf 25 Atmosphären ergänzt (STOHMANN).

Die zu verbrennende Substanz wird, wenn sie fest ist, mittels einer kleinen Presse (Pastillenpresse) der Apotheken in die Gestalt von Scheibchen gebracht. Flüssigkeiten werden in Ballons aus Kollodium oder auch Glas eingeschlossen oder man bedeckt das Platinschälchen der Bombe (vgl. Fig. 334) mit einem Stück Cellonpapier, das im Handel erhältlich ist, dichtet vorher durch Bestreichen des ebenen Randes mit gewogenen Mengen Vaseline und legt zwischen diesen und den Deckel einen Baumwollfaden,

[1]) Z. angew. Ch. 34, 537. 1921. Diese Apparate sind zu beziehen von F. HUGERSHOFF in Leipzig, die ältere Konstruktion auch von JULIUS PETERS, Berlin, Turmstraße. Über eine andere geeignete Legierung vgl. PARR, J. Am. chem. Soc. 37, 2515. 1915. Nach W. KOHEN (Ch. Ztg. 49, 935. 1915) soll „Antinit“, ein Chromstahl mit etwas Silicium, ebenfalls gut brauchbar sein. Eine von W. C. HERAEUS aus „Contracid“-Metall hergestellte Bombe hat sich im Leipziger Institut f. physikal. Chemie sehr gut bewährt.

Gegen Halogene sind alle diese nichtrostenden Stähle nicht beständig. Vorschriften für die Untersuchung bei Gegenwart von Halogenen oder Schwefel bei W. A. ROTH, „Kalorimetrie organ. Verbindungen“ in HOUBEN, Methoden d. organ. Chemie, 1925, und „Bestimmung der Verbrennungswärme ...“ in ABDERHALDENS Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2, Heft 3 1926. — Beide Darstellungen behandeln sehr eingehend die Messung der Verbrennungswärme.

[2]) Z. Elektrochem. 30, 417 u. 607. 1924; s. ferner v. WARTENBERG u. HUSEN, Z. angew. Ch. 38, 184. 1925. Eine Mikrobombe, welche ins Eiskalorimeter (s. d.) eingeführt werden kann, haben PADOA u. FORESTI (Gazz. 53, 493. 1923) angegeben. Alle drei Formen liefert F. HUGERSHOFF, Leipzig.

[3]) Siehe auch VERKADE u. COOPS, Chem. Weekbl. 21, 282. 1924.

der am Zünddraht befestigt wird. Die Verbrennungswärme der Vaseline beträgt rund 11,0 kcal pro Gramm, die des Cellons etwa 4,4[1]).

Die Berthelotsche Bombe (Fig. 334) resp. die Mahlersche „Granate" enthält im Innern eine an einem starken Träger von Platin befestigte Schale von gleichem Metall, in welche die Substanz kommt. Dieser Träger ist am Deckel befestigt; von demselben, aber gegen elektrische Leitung isoliert, geht ein zweiter Platinstab bis in die Nähe der Schale, und zwischen beide Stäbe wird ein Stückchen haarfeinen Eisendrahtes befestigt, welcher zur Zündung dient, indem er mittels eines elektrischen Stromes glühend gemacht wird.

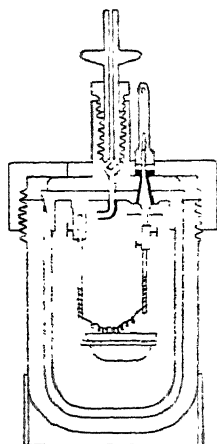



Fig. 334. Verbrennungsbombe

Durch den Deckel geht ferner mittels einer Stopfbüchse eine der Länge nach durchbohrte Schraube, welche am Ende ein Kegelventil trägt. Sie dient zum Ein- und Auslassen der Gase.

Das Verfahren besteht darin, daß man zunächst die gewogene Substanz[2]) in das Schälchen bringt, den Eisendraht befestigt, und nun den Deckel mittels eines zwischengelegten Bleiringes mit dem Körper der Bombe, welcher ein wenig Wasser enthält, luftdicht verschraubt. Das Schraubenventil wird durch Zurückdrehen geöffnet, mit dem Sauerstoffzylinder verbunden, und sodann durch Öffnen des Ventils so viel Sauerstoff eingelassen, bis das Manometer 25 Atmosphären zeigt. Nun wird die „Bombe" durch Zudrehen des Ventils verschlossen und in das Kalorimeter gebracht. Nach Ausgleichung der Temperatur[3]) und den erforderlichen Beobachtungen über den Gang des Thermometers verbindet man den Körper des Deckels und den oben erwähnten isoliert eingesetzten Platindraht mit den beiden Polen einer kleinen Batterie (etwa 10 Volt), worauf der Eisendraht erglüht, verbrennt und durch die herabtropfenden Kügelchen von weißglühendem Oxyduloxyd die Substanz entzündet.

[1]) Vgl. Roth u. Wallasch, Lieb. Ann. 407, 134. 1914 und Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie.

[2]) Flüssige Stoffe, besonders schwer verdampfende, werden bisweilen in gewogenen „Absorptionsblöcken" aus Filtrierpapier aufgesaugt, dessen Verbrennungswärme besonders bestimmt ist. (Zu haben bei Schleicher & Schüll, Düren.) Die Verbrennungswärme ist aber für genaue Messungen nicht hinreichend konstant.

[3]) Über eine Anordnung zur Prüfung, ob die Rührung genügend kräftig wirkt, vgl. Roth, Z. physikal. Ch. 110, 57. 1924. Die Rührgeschwindigkeit ist bei allen zu vergleichenden Messungen konstant zu halten; sonst sind sehr umständliche Korrektionsrechnungen :

Der Eisendraht, etwa 8 cm lang — Gewicht ca. 10 mg — hat eine Verbrennungswärme von 1,586 kcal pro Gramm.

W. A. Roth empfiehlt statt des Eisendrahtes nach einem Vorschlage von Hempel (1897) einen gewogenen Baumwollfaden zu verwenden (vgl. oben S. 462). Dann muß dieser durch einen elektrisch erhitzten Platindraht zur Entzündung gebracht und die erforderliche Energie elektrisch gemessen werden. Die Verbrennungswärme der Baumwolle muß natürlich bekannt sein; sie bleibt sehr gut konstant (etwa 3,9 kcal pro Gramm).

Bei der Berechnung wird wie gewöhnlich verfahren. Die große Masse der Bombe, welche aus verschiedenen Materialien besteht, verlangt eine möglichst sorgfältige Messung ihrer Wärmekapazität. Man kann dies empirisch tun, indem man zwei Verbrennungen derselben Substanz bei verschiedener Füllung des Kalorimeters mit Wasser ausführt. Sind diese Substanzmengen m_1 und m_2, Δ_1 und Δ_2 die zugehörigen Temperaturerhöhungen, so gelten zunächst folgende Gleichungen

wo q_1 und q_2 die entwickelten Wärmemengen, K die gesuchte Wärmekapazität der Bombe und k_1 resp. k_2 die Wärmekapazitäten des Kalorimeters sind. Da wegen Anwendung derselben Substanz ferner $\frac{q_1}{m_1} = \frac{q_2}{m_2}$ sein muß, so gilt $\Delta_1 (K + k_1) = \Delta_2 (K + k_2)$ und

$$K = \frac{k_2 \Delta_2 - k_1 \Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2}$$

Da es sich um eine Differenzbestimmung handelt, sind die Verhältnisse der Genauigkeit nicht sehr günstig; man hat daher die Versuche mehrfach zu wiederholen und das Verfahren nur in Notfällen anzuwenden.

Vorzuziehen ist die empirische Eichung mit einer zuverlässigen Normalsubstanz von bekannter Verbrennungswärme. Als solche eignet sich die von den besten Experimentatoren sehr genau untersuchte Benzoesäure, welche eigens für diesen Zweck hergestellt wird[1]). Nach den Ergebnissen von Dickinson, W. Jaeger und v. Steinwehr und W. A. Roth[2]) ergibt 1 g dieses Präparates, im luftleeren Raum gewogen, 26,435 Kilojoule. Auf die 15°-Kalorie umgerechnet lautet der Wert 6,318 kcal. Wird mit Platingewichten in Luft gewogen und die Auftriebskorrektur nicht an-

[1]) Von Merck in Darmstadt und Kahlbaum in Berlin-Adlershof.

[2]) Vgl. Verkade, Chem. Weekbl. **25**, 666. 1928; W. Jaeger u. v. Steinwehr, physikal. Ch. **135**, 305. 1928; W. A. Roth, ebenda **137**, 317. 1928.

gebracht, so ist zu setzen 6,323 kcal. Dabei ist die Kalorimetertemperatur zu 20° angenommen. Für je 1° höher ist diese Zahl um 0,0002 kcal kleiner.

Sekundäre Eichsubstanzen sind Salicylsäure — aus Alkohol umkristallisiert, nicht aus Wasser[1]) — mit dem Werte 5,241 kcal, ferner Rohrzucker (3,946 kcal) und Naphthalin (9,614 kcal). Diese Zahlen sind von etwas geringerer Zuverlässigkeit. Endlich kann die Eichung auch durch Zuführung elektrischer Energie erfolgen, wenn eine Präzisionsapparatur dafür zur Verfügung steht[2]).

Zur Umrechnung der Wattsekunden (Joule) auf Kalorien braucht man das elektrische Wärmeäquivalent, welches $4{,}184_2$ Wattsekunden für 1 cal bei 15° beträgt.

Für genaue Messungen ist es zweckmäßig, die Bombengase nach der Verbrennung gasanalytisch zu untersuchen; für diesen Zweck muß an der Bombe ein Ablaßrohr mit Ventil angebracht sein. Von anderen Korrekturen kommt noch die für Bildung von Salpetersäure aus dem in der Bombe enthalten gewesenen Luftstickstoff in Betracht; man spült die Bombe aus und titriert mit $^1/_{14,9}$ normalem Alkali. Pro Mol HNO_3 werden 14,9 cal entwickelt, zu ihrer Absorption bringt man vorher eine bekannte kleine Menge Wasser ein. Es geht aber nicht aller Stickstoff in Salpetersäure über.

Will man auch den Wasserwert der entstandenen Verbrennungsgase berücksichtigen, so genügt die Berechnung aus angewandtem Druck und Bombenvolumen, wobei für je 1 Literatmosphäre 0,04 cal anzusetzen sind, d. h. bei 25 Atmosphären und 0,4 Liter 0,4 cal. Die Bombenmethode liefert die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen. Enthalten ist darin auch die Verdampfungs- resp. Sublimationswärme.

Gase können in dem technisch üblichen Kalorimeter von Junkers[3]) verbrannt werden, hierbei wird die Wärme von durchströmendem Wasser aufgenommen. Man kann sie auch[4]) in eine starkwandige Explosionspipette bringen und elektrisch zur Explosion bringen. Die Pipette, deren Volumen bekannt ist, wird mittels Durchströmens gefüllt, wobei der Gehalt

---

[1]) Vgl. E. Cohen, Verkade, Miyake, Coops und van der Hoeve, Versl. Ak. Amsterdam 35, 48. 1926.

[2]) Literatur darüber in den eben zitierten Abhandlungen von Jaeger und v. Steinwehr und von Roth. Weiteres über Präzisionsmessungen bei Roth in den S. 461 erwähnten Monographien. Siehe auch Verkade, Rec. Trav. chim. 41, 241. 1922; 42, 105, 205. 1923. Jaeger u. v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. 114, 59. 1925; Landrieu, Bl. Soc. chim. France 37, 1340. 1925. — Über das Prinzip der elektrischen Eichung s. S. 437.

[3]) J. Gasbel. 1893, 81; 1897, 751. Z. Instr. 25, 408. 1905.

[4]) Rümelin, Z. physikal. Ch. 58, 455. 1907 — vgl. Fig. 335.

an Sauerstoff natürlich bekannt sein muß; man dreht dann die Schliffe und sichert sie, setzt in das Kalorimeter ein und verfährt wie sonst[1]).

Das Eiskalorimeter. Ein für bestimmte Zwecke sehr geeignetes Instrument ist das von BUNSEN eingeführte, in roher Form schon früher benutzte Eiskalorimeter, welches den Vorzug besitzt, sehr kleine Wärmemengen noch meßbar zu machen, dagegen freilich den Nachteil umständlicher Herrichtung und Wartung. Seine Genauigkeit wird vielfach überschätzt; der relative Fehler wird dem des Flüssigkeitskalorimeters, beiderseits normale Verhältnisse vorausgesetzt, annähernd gleich sein. Der wesentlichste Teil des Eiskalorimeters besteht in seiner Unabhängigkeit von der Zeit; da es bei konstanter Temperatur betätigt wird, so kann der Wärmeaustausch mit der Umgebung fast auf Null gebracht werden, und man wird in den Stand gesetzt, sehr langsam verlaufende Wärmetönungen mit fast derselben Genauigkeit zu messen, wie augenblickliche.

Fig. 335 Explosionspipette zur Gasverbrennung

Das BUNSENsche Eiskalorimeter besteht aus zwei ineinander gesetzten und verschmolzenen gläsernen Zylindern (Fig. 336), deren Zwischenraum mit Wasser und Quecksilber gefüllt ist. Das Wasser wird zunächst einige Zeit in einem Becherglase ausgekocht; gleichzeitig bringt man in den ringförmigen Raum des Kalorimeters etwas Wasser, welches bei umgekehrter Haltung gleichfalls im Sieden erhalten wird; schließlich taucht man das Seitenrohr des Kalorimeters in das Wasser im Becherglase und entfernt die Flamme unter dem Kalorimeter; das Wasser steigt dann luftfrei hinein. Ist das Kalorimeter mit Wasser gefüllt, wobei regelmäßig noch eine kleine Dampf-Luftblase nachbleibt, so läßt man diese in dem schmalen Rohr aufsteigen und füllt Quecksilber hinein, während das Kalorimeter aufrecht gehalten wird. Während des Erkaltens muß man Sorge tragen, daß das Seitenrohr stets mit Quecksilber gefüllt bleibt; schließlich läßt man durch Neigen des Kalorimeters Wasser in das Seitenrohr übertreten, das man durch Quecksilber verdrängt, bis das Volum des letzteren mindestens ein Zehntel vom Volum des Wassers ist. Das Seitenrohr wird nun vom Wasser befreit, durch Erwärmen mit der Flamme getrocknet und mit trockenem Quecksilber aufgefüllt.

[1]) Für Bestimmungen geringer Genauigkeit (etwa $1/2$%), wie sie bisweilen für technische Zwecke ausreicht, eignet sich die billige Anordnung von v. WARTENBERG u. HUSEN (s. S. 461, Anm. 2), welche ohne Thermometer arbeitet.

Alsdann wird das Kalorimeter in Eis gesetzt; nach der Abkühlung auf annähernd 0° bringt man in den inneren Zylinder eine gelegentlich zu erneuernde Kältemischung (etwa Eis und Alkohol), bis um diesen Zylinder herum ein homogener Eismantel entstanden ist, der die äußere Glaswand und das Quecksilber nirgends berührt und das innere Rohr sehr nahe umschließt, aber mit einem sehr engen Zwischenraum, in den das flüssige Wasser noch frei eintreten kann. Dabei tritt ein Teil des Quecksilbers wieder aus.

Unterdessen hat man ein Gefäß aus Glas (großes Becher- oder Batterieglas), dessen Größe so bemessen ist, daß das Kalorimeter bequem darin versenkt werden kann, mit destilliertem Wasser und reinem Eis gefüllt und es durch Einstellen in eine Kältemischung an Wand und Boden mit einer dicken Schicht reinen Eises versehen. Die so hergerichtete Zelle wird in einem größeren Gefäß (einem hölzernen Zuber oder Blechbottich) mit geeignetem Deckelkasten in Filzverpackung und anderen isolierenden Hüllen fest aufgestellt, so daß sie von allen Seiten mit Eis umgeben werden kann. Das vorbereitete Kalorimeter wird, in einem übergreifenden Deckel befestigt, welcher auf das innere Gefäß paßt, in dieses versenkt, worauf das Ganze in dem größeren Gefäß vollständig in Eis verpackt wird. Vorher war die Kältemischung aus dem inneren Zylinder entfernt, und dieser zum Teil mit reinem Wasser (oder einer anderen geeigneten Substanz) gefüllt worden; auf dem Boden ist eine Auffangevorrichtung anzubringen, damit der einfallende Körper das Kalorimeter nicht beschädigt (Baumwollepfropf, Spiralfeder).

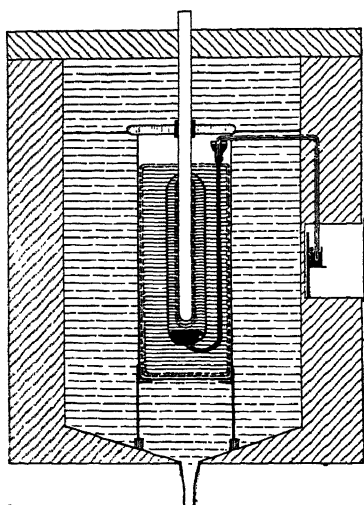



Fig. 336 Eiskalorimeter

Da das BUNSENsche Kalorimeter auf der Messung der durch die Schmelzung des Eises bewirkten Volumänderung beruht, so ist eine Vorrichtung anzubringen, welche diese zu bestimmen gestattet. BUNSEN benutzte dazu ein im rechten Winkel gebogenes, eingeteiltes und genau kalibriertes Kapillarrohr, welches mittels eines weichen Korkstopfens in das Seitenrohr gesetzt wird, so daß der längere geteilte Schenkel horizontal liegt. Man drückt den Stopfen so tief ein, daß das Quecksilber nahe am Ende der Kapillare steht. Denn da bei Zufuhr von Wärme und entsprechendem Schmelzen des Eises

das Volum sich vermindert, so macht das Quecksilber in der Kapillare rückläufige Bewegungen. Besser als der Korkstopfen ist ein Glasschliff mit Quecksilberdichtung (vgl. Fig. 336).

Diese ursprüngliche Anordnung hat mancherlei Mängel und ist von SCHULLER und v. WARTHA durch folgende ersetzt worden. Eine starkwandige Röhre von etwa 1 mm lichtem Durchmesser wird am Ende gleichförmig zugeschlossen und dann vorsichtig abgeschliffen, bis eine kleine scharfrandige Öffnung entstanden ist (Fig. 337b). Die Röhre wird dann zweimal gebogen und in dem Kalorimeter befestigt. Unter die Öffnung kommt ein gewogenes Glasschälchen mit Quecksilber. Die Messung besteht darin, daß das bei einer Reaktion eingesogene Quecksilber nicht gemessen, sondern gewogen wird, wodurch man die kapillaren Reibungswiderstände im Rohr, welche erhebliche Fehler verursachen können, ganz vermeidet. Bei jedem Fortnehmen des Quecksilberschälchens muß sofort ein anderes (gewogenes!) untergeschoben werden, damit keine Luft eindringt. Will man die Bequemlichkeit, den Verlauf des Vorganges anschaulich beobachten können, nicht einbüßen, so kann man das Quecksilber in der Kapillare durch eine geeignetere Flüssigkeit, z. B. gefärbtes Petroleum, ersetzen. Man benutzt dann die Anordnung Fig. 338, welche gestattet, durch Öffnung des Hahnes jederzeit das Petroleum an das obere Ende des Skalenrohres rr treten zu lassen; dieses muß schräg aufwärts liegen, damit der Flüssigkeitsfaden eine gute Ablesung gewährt. Um schließlich die Vorteile beider Methoden zu vereinigen, kann man bei a eine Abzweigung ansetzen, an welcher durch ein Schliffstück ein Rohr wie Fig. 337 befestigt wird; damit jede der beiden Vorrichtungen selbständig gebraucht werden kann, ist an der Stelle ein Hahn mit gekrümmter Bohrung einzuschalten.

b

Fig. 337.
Einsaugmundstück

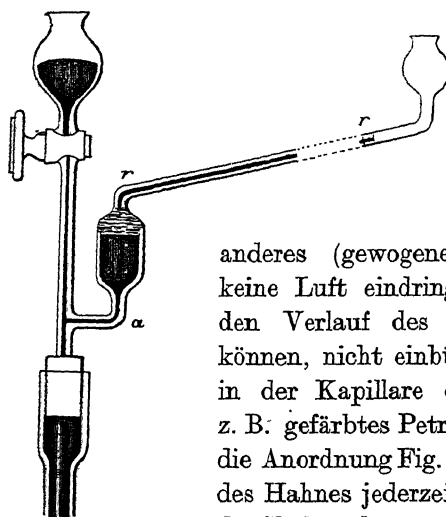



Fig. 338.
Ansatz für direkte Ablesung

Das Kalorimeter ist gleich nach der Herrichtung nicht zu brauchen, macht sich zunächst noch infolge der sich vollziehenden Tem-

peraturausgleichung eine starke Bewegung des Fadens geltend, die nach einem Tage gewöhnlich zwar nicht zum Stillstande kommt, aber regelmäßig wird. Am günstigsten liegt der Fall, wenn eine langsame Volumverminderung, entsprechend einem Abschmelzen des Eises im Kalorimeter, eintritt. Man kann bei Volumverminderung durch vorsichtigen Zusatz sehr kleiner Mengen eines Salzes zu dem Eiswasser, welches das Kalorimeter umgibt, die Außentemperatur zum Sinken bringen, bis die freiwillige Bewegung des Fadens praktisch gleich Null wird. Auf andere Weise hat man diese letzte Regelung in seiner Gewalt, wenn man den messenden Teil mittels eines zweimal rechtwinklig gebogenen Zwischenstückes mit zwei drehbaren Schliffen nach oben und unten beweglich macht oder die Saugspitze mehr oder weniger tief in das Quecksilberschälchen eintauschen läßt. Da der Schmelzpunkt des Eises durch Vermehrung des Druckes sinkt, durch Verminderung desselben sich hebt, so hat man die Möglichkeit, die Schmelztemperatur im Kalorimeter mit der seiner Hülle auszugleichen.

Um noch bessere Isolierung zu erzielen, umgibt man mitunter das eigentliche Kalorimeter noch mit einem Luft- oder Vakuummantel[1]).

Die Berechnung der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist am einfachsten in dem Falle, daß man das eingesogene Quecksilber wägt: 79,67 cal schmelzen 1 g Eis und erzeugen dadurch eine Kontraktion von $0{,}0906_2$ cm^3 $= 1{,}231_7$ g Hg. Folglich 1 cal $= 0{,}01546_4$ g Hg. Griffiths (1913) fand durch einen direkten Vergleich 0,015486, etwas abweichend von älteren Autoren[2]). Wendet man ein Skalenrohr an, so bestimmt man die Kalorie empirisch, indem man einen Körper von bekannter Wärmekapazität auf eine bekannte Temperatur vorwärmt und im Kalorimeter sich abkühlen läßt.

Die Ausschläge im Kalorimeter erfolgen sehr langsam, so daß ein Versuch Stunden in Anspruch nehmen kann. Jedenfalls ist so lange fortzufahren, bis das Kalorimeter sich wieder als in völlig stationärem Zustande befindlich erweist[3]).

[1]) C. V. Boys, Phil. Mag. (5) **24**, 214. 1887; C. Dieterici, Ann. Physik **12**, 154. 1903; P. Oberhoffer, Diss. Aachen 1907.

[2]) Vgl. W. A. Roth, Z. physikal. Ch. **63**, 441. 1908.

[3]) Über Einzelheiten: R. Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 1. 1870; A. Schuller u. v. Wartha, Wied. Ann. **2**, 359. 1877; Dieterici, Wied. Ann. **33**, 417. 1888; Ann. Physik (4) **12**, 154. 1903; **16**, 593. 1905; Mond, Ramsay u. Shields, Z. physikal. Ch. **25**, 660. 1898; U. Behn, Ann. Physik **16**, 653. 1905; O. Richter, Z. Instr. **32**, 177 u. 234. 1912. Statt Wasser kann auch eine andere Substanz von genügender Zuverlässigkeit dienen, z. B. für Zimmertemperatur Essigsäure (Visser, Ref. Z. physikal. Ch. **9**, 767. 1892), bei 21° Anethol (Grassi, Rend. Acc. Linc. (5), **22**, I, 494. 1913), ferner bei 27° Phenyläther, H. Sachse, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 94. 1929. Die etwas oberhalb Zimmertem-

Dampfkalorimeter. Der Körper wird an einer empfindlichen Waage aufgehängt und austariert. Man läßt in ein ihn umgebendes Metallgefäß rasch Wasserdampf zutreten und bestimmt die auf dem Körper kondensierte Wassermenge durch Wägung. Aus der Verdampfungswärme des Wassers ergibt sich dann die Wärmekapazität des Körpers[1]).

Die Umkehrung dieses Prinzips liegt der Methode der Verdampfung von flüssiger Luft, besser flüssigem Sauerstoff, zugrunde. Dies Verfahren gestattet, die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen zu messen. Man bestimmt die infolge der Einbringung des Körpers verdampfte Menge flüssiger Luft in einem Vakuumgefäß durch Differenzwägung[2]), oder indem man das Volumen des aufgefangenen Gases mißt[3]). Die Verdampfungswärme flüssiger Luft hängt von ihrer Zusammensetzung ab, sie beträgt rund 50 cal pro Gramm; besser wird es sein, sich auf die bekannte spezifische Wärme eines Vergleichskörpers zu beziehen[4]).

Fig. 339. Differential-Ausdehnungskalorimeter

Ausdehnungskalorimeter. Statt der Schmelzvolumänderung kann man auch andere Volumeffekte zur Messung von Wärmemengen verwenden. So hat SCHOTTKY nach einer Idee von FAVRE und SILBERMANN ein gut isoliertes Gefäß von der Form eines Eiskalorimeters mit Pentan beschickt und dessen durch die Wärmezufuhr bewirkte Ausdehnung gemessen[5]). Auch hier ist empirische Eichung nötig. Derartige Anordnungen, die mit Gasen statt Flüssigkeiten beschickt werden, eignen sich zur Bestimmung kleiner Wärmedifferenzen. Man schaltet dann zwei solche Gefäße gegeneinander und bringt in das Verbindungsrohr einen beweglichen Index (Quecksilbertropfen). So erhält man ein Differentialkalorimeter gemäß dem Schema in Fig. 339. Das Gas kann man auch durch eine leicht verdampfende Flüssigkeit ersetzen (vgl. oben unter

peratur schmelzenden Stoffe bieten dadurch einen Vorteil, daß ihre Umgebungstemperatur mittels Thermostat fast beliebig genau automatisch konstant gehalten werden kann.

[1]) Vgl. JOLY, Pr. Roy. Soc. **41**, 352. 1886; **47**, 218. 1889; R. BUNSEN, Wied. Ann. **31**, 1. 1887; vgl. auch oben S. 453, Anm. 3.

[2]) C. FORCH u. P. NORDMEYER, Ann. Physik **20**, 423. 1906.

[3]) Vgl. J. DEWAR, Chem. N. **92**, 181 u. 193. 1905.

[4]) Über andere Anwendung dieses Prinzips vgl. F. NEESEN, Ann. Physik (3) **39**, 831. 1890; Phys.-Ztg. **12**, 1073. 1911; Verh. Dtsch. physikal. Ges. **13**, 1023. 1911.

[5]) Vgl. auch K. ANDRESS u. E. BERL, Z. physikal. Ch. **122**, 81. 1926.

„Dampfkalorimeter“. In beiden Fällen spielt aber die Wärmekapazität des Gefäßes eine relativ große Rolle[1]).

Kalorimetrie bei hohen und tiefen Temperaturen. Die Meßanordnungen erfahren im Prinzip keine wesentlichen Abweichungen. Jedoch spielt bei sehr hohen Temperaturen die Materialfrage eine wesentliche Rolle (vgl. „elektrische Öfen“, Kap. 5) und die thermische Isolation macht größere Schwierigkeiten. Denn bei hohen Temperaturen tritt der Wärmeverlust des Kalorimeters durch Strahlung immer stärker hervor. Bei einem Gase nimmt die Wärmeleitfähigkeit etwa proportional der absoluten Temperatur oder noch schwächer zu, der Zwischenraum eines bestimmten WEINHOLD-Gefäßes leitet also die Wärme bei 500° C nur etwa doppelt so schnell wie bei 0°. Dagegen wächst die durch Strahlung übergehende Wärmemenge mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Wenn die innere Wand eines Wärmeschutzmantels 10° C hat, die äußere 0°, und man die in diesem Falle pro Sekunde durch Strahlung übertragene Wärmemenge 1 nennt, so geht unter sonst gleichen Verhältnissen zwischen 510° und 500° die Wärmemenge 60, zwischen 1010° und 1000° die Menge 400 über.

Bei tiefen Temperaturen dagegen spielt die Leitung die Hauptrolle.

Wenn die Wärmeverluste sich durch Isolation nicht mehr so weit verkleinern lassen, daß sie nur noch als Korrekturgrößen berücksichtigt werden müssen, so hilft häufig das ganz allgemeine Prinzip, das eigentliche Kalorimeter in einen durch besondere Heizung auf nahezu der gleichen Temperatur gehaltenen Mantel zu setzen. So haben W. A. ROTH und CHALL[2]) ein Flüssigkeitskalorimeter von 50° in ein Wasserbad gebracht und damit Messungen auf 1°/₀₀ genau ausführen können. KANGRO[3]) hat eine wesentlich umständlichere Apparatur beschrieben, welche bis 800° oder 900° brauchbare Messungen erlaubt. Das Kalorimeter steht in einem elektrisch geheizten Ofen, der von einem zweiten umgeben ist. Widerstandsthermometer in beiden Öfen sind so kombiniert, daß die Temperaturveränderung des einen Ofens sofort über eine Relaiseinrichtung auf die Heizung des zu kalt gewordenen Ofens wirkt.

Kalorimetrische Titration. Wenn bei einer chemischen Reaktion Wärme entwickelt oder gebunden wird, und sie praktisch sehr schnell und bis zum völligen Umsatze verläuft, so kann man die Temperaturänderung zur Titra-

---

[1]) Eine besonders empfindliche Form, bei der die Wärmeentwicklung auf einer Seite durch elektrische Heizung auf der anderen Seite kompensiert wird, hat angegeben: Am. J. Sci. **31**, 257. 1911; Ref. Z. Instr. **31**, 256. 1911; s. a. F. TESSBACH, Ber. Wien. Akad. IIA, **137**, 551. 1928.

[2]) Z. Elektrochem. **34**, 184. 1928.

[3]) Ebenda **34**, 253. 1928.

tion der Komponenten gegeneinander benutzen. Man bringt die eine Ausgangslösung in ein kleines Kalorimeter — DEWAR-Gefäß, oder besser in einem solchen stehenden Metallbecher — senkt ein feines Thermometer (BECKMANN) und einen mechanisch betriebenen Rührer hinein und läßt dann die zweite Lösung — im gleichen Medium — aus einer Bürette in bekannten Teilmengen zufließen. Das Thermometer ist dabei dauernd zu klopfen. Nach jeder Zugabe liest man die Temperatur ab. Ist der Äquivalenzpunkt überschritten, so ändert sich der Anstieg der Temperatur scharf, weil nur noch die Differenz der gegenseitigen Verdünnungswärmen beider Lösungen wirkt. Man extrapoliert beide Linien graphisch bis zum Schnittpunkte und liest das zu diesem gehörige Volumen der zugesetzten Menge ab.

Die beiden Linien sind im Idealfalle Gerade. Krümmung kann aus folgenden Gründen auftreten.

1. Die Wärmekapazität des Kalorimeters ändert sich merklich. Dies kann bei Glasgefäßen eintreten, weil diese die Wärme schlecht leiten, also nur der jeweils von Flüssigkeit bedeckte Wandteil in Betracht kommt.

2. Es erfolgt eine mit der Hauptreaktion notwendig verbundene Nebenreaktion, z. B. bei der Titration von nicht sehr starken Säuren mit Lauge die Dissoziationsänderung des noch nicht verbrauchten Säurerestes, welche auch mit Wärmewirkung verbunden ist. S. a. unter 5.

3. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung hat merkliche Größe. Dieser Umstand stört dann besonders stark, wenn man die einzelnen Portionen nicht in gleichen Zeitintervallen zufügt, doch ist er wie die beiden ersten meist von geringerem Einflusse (meist auch die Verdampfungswärme).

4. Die Lösungen haben nicht völlig gleiche Temperatur. Dies ist die Hauptfehlerquelle. Man erhält außer der Reaktionswärme eine Mischungswärme und eine veränderliche Krümmung der Linien. Dadurch leidet die Genauigkeit der Extrapolation[1]).

5. Die beiden Ausgangsstoffe und das Reaktionsprodukt haben merkliche Verdünnungswärme. Diese Größen sind konzentrationsvariabel, mithin resultiert eine Krümmung. Auch diese Fehlerquelle ist von geringer Bedeutung.

Die erzielbare Genauigkeit wird bei Elektrolytlösungen ungefähr ebenso groß sein wie die anderer Titrationsmethoden (über elektrometrisches und konduktometrisches Verfahren vgl. Kap. 15 und 16). 1% ist in günstigen Fällen sicher erreichbar. Man wird die Methode wohl nur anwenden, wenn andere versagen, wie bei farbigen Stoffen und Nichtelektrolyten[2]).

[1]) Man kann zwar durch Aufstellung von Kurvengleichungen rechnerisch extrapolieren, doch ist dies für die Praxis viel zu umständlich.

[2]) Literatur: DUTOIT u. GROBET, J. Chim. physique **19**, 924. 1922; DEAN u. WATTS, J. Am. chem. Soc. **46**, 854. 1924; DEAN u. NEWCOMER, ebenda **47**, 69. 1925; MAYR u. FISCH, Z. anal. Ch. **76**, 418. 1928.

VIERZEHNTES KAPITEL

Elektrische Messungen. Allgemeines Technisches

Elektrische Größen und Einheiten. Alle elektrischen Größen lassen sich als Funktionen zweier Faktoren der elektrischen Energie: der Elektrizitätsmenge und der Potentialdifferenz (der elektromotorischen Kraft, des Spannungsabfalls)[1]) ausdrücken, und alle elektrischen Messungen laufen in letzter Instanz auf die Bestimmung ihrer Größen hinaus. Doch ist es in vielen Fällen möglich, durch Messung anderer abgeleiteter Größen bequemer zum Ziel zu gelangen, und von diesen spielen die wichtigste Rolle:

$$\text{die Stromstärke} = \frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Zeit}},$$

[1]) Zur Unterscheidung der Ausdrücke: Potentialdifferenz, Spannungsabfall, elektro- Kraft — welche Größen gleicher Dimension sind — mögen folgende Auseinandersetzungen dienen:

Die Potentialdifferenz (oder Spannung oder Spannungsdifferenz) zwischen a und b ist gleich der Differenz: Potential von a minus Potential von b. (Vorzeichen beachten!)

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten eines homogenen stromdurchflossenen Leiters soll speziell mit dem Ausdruck Spannungsabfall (oder Potentialabfall) bezeichnet werden. Ein Spannungsabfall zwischen zwei Punkten ab besteht nur während des Stromes und ist gleich dem Produkt: Widerstand ab mal Stromstärke in der Richtung $a \to b$ (Vorzeichen beachten!). Der Spannungsabfall innerhalb eines aus mehreren homogenen Stücken ab, bc, cd zusammengesetzten Leiters ad ist gleich der Summe der Spannungsabfälle $a \to b$, $b \to c$, $c \to d$, also gleich dem Produkt: Gesamtwiderstand ad mal Stromstärke $a \to d$.

Die elektromotorische Kraft (abgekürzt E. K.) innerhalb eines Leiters ab ist gleich der Potentialdifferenz ab, falls kein Strom durch den Leiter fließt. Ist ein Strom vorhanden, so ist die E. K. gleich der Potentialdifferenz ab (Vorzeichen beachten!) minus gesamter Spannungsabfall zwischen a und b (Vorzeichen beachten!) oder minus das Produkt Gesamtwiderstand ab mal Stromstärke $a \to b$ (Vorzeichen beachten!).

Zwischen zwei Punkten ab eines Leiters kann nur dann eine Potentialdifferenz bestehen, wenn zwischen a und b eine E. K. vorhanden ist, oder wenn der Leiter von einem Strom durchflossen wird.

In ungeschlossenen und stromlosen Leitern ist die E. K. gleich der Potentialdifferenz. In geschlossenen Kreisleitern ist die algebraische Summe der elektromotorischen Kräfte und des gesamten Spannungsabfalls gleich Null.

Etwas abweichend lauten die vom „Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen" in Vorschlag gebrachten Bezeichnungen und Definitionen.

der Widerstand $= \frac{\text{Potentialdifferenz}}{\text{Stromstärke}}$, sowie dessen reziproker Wert,

die Leitfähigkeit $= \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Potentialdifferenz}}$.

Die Bedeutung dieser abgeleiteten Größen liegt zum Teil in ihrer theoretischen Wichtigkeit (z. B. Leitfähigkeit), zum Teil darin, daß sie sich leichter unmittelbar messen lassen (Stromstärke durch Galvanometer resp. Tangentenbussole), oder leichter herstellen und aufbewahren lassen (Widerstand).

Die Einheiten der Faktoren der elektrischen Energie sind so gewählt, daß die Einheit der elektrischen Energie gleich 1 Joule $= 10^7$ Erg ist. Die theoretische Definition der Faktoren ist auf einem ziemlich umständlichen und nichts weniger als einwandfreien Wege bewerkstelligt worden; uns interessiert hier ausschließlich das praktische Ergebnis.

Die Einheit der Elektrizitätsmenge — das Coulomb — ist durch internationale Vereinbarung dahin festgelegt, daß sie aus einer Silbernitratlösung beim Innehalten gewisser Bedingungen 0,0011180 g Silber ausscheidet. Der mittlere Fehler, mit dem eine Elektrizitätsmenge unter günstigen Umständen reproduziert werden kann, beträgt etwa $\pm$ 0,03%. Die wahrscheinliche Abweichung vom „theoretischen" Coulomb ist kleiner als der obige mittlere Fehler der Reproduzierbarkeit. Einem chemischen Äquivalente entsprechen danach $96{,}50 \cdot 10^3$ Coulomb (siehe unten).

Die Einheit des Widerstandes — das Ohm — ist international durch den Widerstand definiert, den eine prismatische Quecksilbersäule konstanten Querschnittes von 106,300 cm Länge und 14,4521 g Masse bei 0° hat. Das Ohm läßt sich innerhalb $\pm$ 0,001% reproduzieren. Das internationale Ohm ist wahrscheinlich um 0,02% größer als das „theoretische", doch ist dieser Unterschied mit einem möglichen Fehler von $\pm$ 100% behaftet.

Unter dem spezifischen Widerstand (σ) versteht man den Widerstand eines in der Richtung der Achse durchflossenen geraden Prismas von 1 cm Länge und 1 cm² Basisfläche. Der Widerstand eines der Länge nach stromdurchflossenen Prismas von der Länge l cm, dem Querschnitt q cm² und dem spezifischen Widerstand σ beträgt $\sigma \cdot \frac{l}{q}$ Ohm. Das Reziproke des spezifischen Widerstandes heißt die spezifische Leitfähigkeit ($\varkappa$) und ist wie jener eine Materialkonstante[1]). Die Zahlenwerte der Metalle hängen stark

[1]) In der Literatur findet sich nicht selten als Name für die Einheit der spezifischen Leitfähigkeit der Ausdruck Mho (Umkehrung von Ohm), neuerdings sogar für den 10^6-fachen Wert das Wort Gemmho (Umkehrung von Megohm$=10^6$ Ohm).

von der Reinheit ab. Bei 20° hat $\sigma \cdot 10^4$ etwa folgende Werte:

Metall	$\sigma \cdot 10^4$	Metall	$\sigma \cdot 10^4$
Aluminium	0,030	Wolfram	0,055
Blei	0,21	Zink	0,059
Cadmium	0,076	Messing (66% Cu)	0,063
Eisen	0,100	Bronze	0,18
Kupfer	0,0173	Konstantan	0,49
Nickel	0,12	Manganin	0,42
Platin	0,103	Neusilber	0,30
Silber	0,0165	Nickelin	0,33
Gold	0,023		

Die Einheit der Potentialdifferenz — das Volt — wird als diejenige Potentialdifferenz definiert, welche an den Enden eines Ohms vorhanden sein muß, damit ein Coulomb pro Sekunde durch diesen Widerstand fließt. Das internationale Volt ist mithin eine abgeleitete Einheit und der mittlere Fehler der Reproduzierbarkeit kann nicht kleiner als der des weniger gut definierten Faktors, des Coulombs sein; er beträgt mithin etwa $\pm$ 0,03%[1]). Das internationale Volt stimmt mit dem theoretischen innerhalb etwa $\pm$ 0,06% überein.

Über die Einheit der Stromstärke — das Ampere — gilt dasselbe, was über das Coulomb gesagt wurde, da die Zeit sich praktisch fehlerfrei messen läßt.

Die Einheiten der elektrischen Energie — das Voltcoulomb — und der elektrischen Leistung — das Voltampere — stimmen nach obigem innerhalb etwa $\pm$ 0,08% mit dem Joule ($= 10^7$ Erg) und Watt $\left(= \dfrac{10^7 \text{ Erg}}{\text{Sekunde}}\right)$ überein.

Der mittlere Fehler, mit dem sämtliche elektrischen Größen relativ gemessen, d. h. unter sich und mit willkürlichen Einheiten verglichen werden können, beträgt im günstigsten Fall $\pm$ 0,0001%.

Da von allen elektrischen Größen Widerstände am leichtesten gemessen und verglichen werden können, so werden in praxi alle Messungen direkt oder indirekt auf Widerstandsmessungen und -vergleichungen zurückgeführt.

Die dekadisch abgeleiteten Hilfseinheiten werden in der üblichen Weise durch Vorsetzen der Wörter Milli (10^{-3}), Mikro (10^{-6}), Kilo (10^3), Mega (10^6) gekennzeichnet. Häufig benutzt werden auch die Größen Ampere-

In Wirklichkeit lassen sich jetzt Potentialdifferenzen mit Hilfe von „Normal-
mit einer weit größeren Genauigkeit, nämlich bis auf etwa $\pm$ 0,005%, bequem reproduzieren. Es wäre daher besser, wenn man Ohm und Volt als primäre, und das Coulomb als abgeleitete Einheit definierte.

= 3600 Coulomb, Wattstunde = 3600 Joule und das elektrochemische Äquivalent F[1]) = $96{,}50 \cdot 10^3$ Coulomb.

Stromquellen. Die ausgiebigste, zweckmäßigste und konstanteste Stromquelle sind Bleiakkumulatoren[2]), doch setzen sie eine elektrische Anlage zum Laden voraus.

Die braune Superoxydelektrode ist der positive, die graue Bleielektrode der negative Pol. Die Anzahl der Bleielektroden ist fast immer um eine größer als die der Superoxydelektroden. Die E. K. eines frisch geladenen Akkumulators beträgt 2,2—2,5 Volt, sinkt jedoch bei Stromschluß bald auf etwa 2 Volt, wo sie längere Zeit konstant bleibt. Nach längerem Nichtgebrauch steigt die E. K. meist ein wenig. Die Elektrizitätsmenge, die ein Akkumulator liefern kann, beträgt rund 0,04 Amperestunden pro Quadratzentimeter projizierte Bleisuperoxydoberfläche und ist um so größer, je langsamer die Ladung und Entladung stattfindet. Die geringste Lade- oder Entladezeit ist etwa vier Stunden, d. h. die maximale Stromstärke, welche ein Akkumulator beim Laden oder Entladen ohne Schaden verträgt, ist 0,01 Ampere pro Quadratzentimeter. Akkumulatoren sollen nicht unter 1,8 Volt entladen werden, vor allem nicht längere Zeit im entladenen Zustande belassen werden. Das spezifische Gewicht der Säure eines geladenen resp. frisch zusammengestellten Akkumulators beträgt etwa 1,18, nach dem Entladen etwa 1,15; neuerdings wählt man es etwas höher. Will man die Säure aus Wasser und konzentrierter Säure ($d = 1{,}84$) neu herstellen, so kann man das Abmessen oder Abwägen dadurch ersparen, daß man zu einer beliebigen Wassermenge die Säure unter Umrühren mit einem Thermometer mäßig rasch eingießt, bis die Temperatur 65° beträgt. Die Konzentration pflegt dann sehr nahe richtig zu sein. Die Säure soll vor allem eisenfrei sein und die Platten mindestens 1 cm überdecken. Beim Laden wird der positive Pol des Akkumulators resp. der Batterie mit dem positiven Pol der Stromquelle, der negative Pol mit dem negativen Pol unter Zwischenschaltung eines Widerstandes (s. w. u.) und eines Strommessers verbunden und der Widerstand so einreguliert, daß die gewünschte Stromstärke durchgeht. Um (z. B. bei Lichtan- die Pole zu unterscheiden, verbindet man sie mit einem

[1]) Sprich nicht „Farad", sondern „Ef". Farad ist die Einheit der elektrostatischen Kapazität und hat die Dimension einer Länge, F die einer Elektrizitätsmenge pro Mengeneinheit.

[2]) Bezugsquellen: Gottfried Hagen, Kalk bei Köln; Akkumulatorenfabrik Hagen i. W.; Varta, Akkumulatoren-Ges. m. b. H., Berlin, Luisenstr. 21; Stau-Akkumulatorenfabrik G. m. b. H., Dresden, Kl. Plauensche Str. 49. — Im Handel erhält man Akkumulatoren auch mit Gefäßen aus Hartgummi oder Cellon.

Fließpapierstreifen, der mit einer phenolphthaleinhaltigen Glaubersalzlösung getränkt ist; am negativen Pol rötet sich das Papier. Geladen wird gewöhnlich bis zur kräftigen Gasentwicklung, bei frisch zusammengestellten und bei längere Zeit entladen gewesenen Akkumulatoren muß nach Beginn der Gasentwicklung noch längere Zeit mit der Hälfte des Maximalstroms weiter geladen werden. Um das lästige Verspritzen der Säure während der Gasentwicklung zu verhindern, ist es gut, über die Säure eine Schicht Paraffinöl zu gießen. Wenn im Laufe der Zeit das ursprüngliche Niveau sinkt, braucht dann nur destilliertes Wasser nachgefüllt zu werden. Kurzschlussursachen, wie abfallende Superoxydschichten oder Verbiegen der Platten sind sofort zu entfernen, worauf man den Akkumulator alsbald aufladet[1]).

Neuerdings sind die Nickelakkumulatoren in Gebrauch gekommen. Sie vertragen starke Strombelastung und eignen sich auch für Meßzwecke[2]).

Die positive Elektrode besteht aus Nickeloxyd mit leitenden Zuätzen, die negative aus Eisenpulver, ebenfalls mit Zusätzen, z. B. Cd. Als Elektrolyt wird Kalilauge verwendet, der z. T. LiOH zugesetzt ist. Die Spannung im geladenen Zustande beträgt etwa 1,38 Volt. Der chemische Vorgang entspricht der Gleichung

Von primären Elementen kommen für einigermaßen starke konstante Ströme (0,01 Ampere pro Quadratzentimeter der positiven Elektrode) die sogenannten CUPRON-Elemente in Betracht[3]), deren negativer Pol aus amalgamiertem Zink, deren positiver Pol aus Kupferoxyd resp. Oxydul besteht, die in Natronlauge tauchen. Die normale E.K. beträgt 0,85 Volt; die Kapazität 0,2 Amperestunden pro Quadratzentimeter der positiven Elektrode. Die Kupferoxydelektrode kann an der Luft regeneriert werden.

Für alle Zwecke, bei denen schwächere Ströme (bis zu 0,1 Ampere) benutzt werden können, sind Braunsteinelemente nach LECLANCHÉ die zweckmäßigsten. Man erhält sie in verschiedenen Formen im Handel und wendet am besten solche an, bei denen die Braunsteinfüllung erneuert werden

[1]) Über Verhalten und Spannung bei sehr tiefen Temperaturen vgl. VINAL u. ALTRUP, ref. Physikal. Ber. 3, 672. 1922. Soll ein Akkumulator resp. eine Batterie während des Gebrauches besonders gut konstant halten — bei Messungen oder dem Betriebe von Öfen — so lädt man ihn während des Gebrauches mit der gleichen Elektrizitätsmenge pro Sekunde auf, welche verbraucht wird; d. h. man benutzt ihn als Puffer.

[2]) Hersteller: Die DEUTSCHE EDISON-AKKUMULATOREN-FABRIK, Berlin, und die WERKSTÄTTEN in Göttingen. S. F. FOERSTER, Elektrochemie.

[3]) Lieferanten UMBREIT & MATTHES, Leipzig. Über Behandlung vgl. JORDIS, Z. Elektrochem. 7, 469. 1900.

kann, sei es in Gestalt von geformten Stücken, die an der leitenden Kohlenplatte mit Gummiringen befestigt werden, oder in Gestalt eines Gemenges aus Brocken von Braunstein und Koks, in welches man die Kohleplatte steckt. Die Salmiaklösung soll nicht gesättigt sein; 20% sind ein zweckmäßiger Gehalt. Haben sich viele Kristalle von Chlorzinkammoniak angesetzt, so fügt man zweckmäßig ein wenig Salzsäure zu, worin sie sich bald auflösen; ein Überschuß der Säure ist zu vermeiden, da er das Zink auflösen würde. Die E. K. ist etwa 1,4 Volt; sie bleibt bei geringer Beanspruchung des Elements (einige Hundertstel Ampere) recht konstant und stellt sich auch nach stärkeren Strömen in der Ruhe bald wieder her.

Die LECLANCHÉ-Elemente sind auch in Form von gebrauchsfertigen Trockenzellen käuflich. Leistungsfähigkeit und Ökonomie schwanken bei den verschiedenen Fabrikaten relativ wenig[1]).

Für höhere Spannungen kann man die in Radiogeschäften erhältlichen „Anodenbatterien" benutzen, die aus LECLANCHÉ-Zellen zu Serien von 20 bis 90 Volt zusammengesetzt sind. Sie haben zwar den Nachteil aller LECLANCHÉ-Zellen kleiner Abmessung, daß sie in einigen Monaten auch ungebraucht an Spannung verlieren und nicht aufgeladen werden können, sind aber auch verhältnismäßig wohlfeil.

Für den gleichen Zweck eignen sich noch besser Kleinakkumulatoren von etwa 1 Amperestunde Kapazität, die im Handel zu haben sind, in größeren Mengen aber besser direkt von den Fabriken bezogen werden. Man verbindet sie am besten direkt durch Bleilötung und isoliert sie serienweise auf Brettern durch Eingießen in Paraffin zu etwa ein Viertel ihrer Höhe[2]). Batterien aus kleinen WESTON-Elementen (vgl. Kap. 15) nach FR. KRÜGER[3]) sind im Handel zu haben, sie vertragen nur etwas geringere Stromentnahme, sind aber sehr konstant.

Leitungen, Schlüssel, Klemmschrauben. Zu elektrischen Leitungen dient meist Kupferdraht, blank, oder mit Seide oder gewachster Baumwolle besponnen[4]). Je nachdem man stärkere oder schwächere Ströme

[1]) Normale „Taschenlampenbatterien" vertragen etwa 0,2 Ampere und leisten 0,5 bis 1 Wattstunde.

[2]) Über fertige Batterien und Anleitung zur Herstellung vgl. ZEHNDER, Ann. Physik (3) 49, 556. 1916; FEUSSNER, Voits Samml. elektrotechn. Vorträge I. Heft 3.

[3]) Physikal. Z. 7, 182. 1906. Zu haben bei SPINDLER & HOYER in Göttingen. Bezüglich anderer Anordnungen vgl. etwa HERWEG, Physikal. Z. 7, 663. 1906.

[4]) Die Umspinnung kann mit gutem Erfolg durch Überziehung mit Isolationsmasse ersetzt werden, wie bei dem „Emaildraht", erhältlich bei der AEG. Berlin oder der HEIZ- UND WIDERSTANDSGESELLSCHAFT in Menden (Kr. Iserlohn). Bei solchen Drähten sind scharfe Knicke zu vermeiden, weil der Überzug leicht abspringt. — Eine einfache Laboratoriumsanordnung zum Umspinnen bei BENEDICKS, Physikal. Z. 11, 253. 1910.

zu leiten hat, wählt man den Draht entsprechend stark; für 10 Ampere genügt ein Durchmesser von 1,5 mm, für 1 Ampere 0,3 mm, s. a. S. 527. Dünnerer Draht als 0,3 mm ist nicht bequem zu Leitungen anzuwenden, weil ihn die Klemmschrauben oft schlecht fassen.

Für biegsame Verbindungen wendet man Kabellitze resp. „Klingelschnur" an, deren Enden man an kurze, dickere Kupferdrähte oder kleine „Kabelschuhe" (vgl. Fig. 340) lötet; denselben Dienst leisten zu engen Spiralen aufgewundene Drähte oder mehrere umeinander gewundene ganz dünne Drähte, deren Enden an dickeren Kupferdraht angelötet sind.

Die Verbindung mehrerer Drähte bewirkt man, wenn sie dauernd sein soll, durch Löten, und zwar meist mit Weichlot (s. w. u.). Da Lötungen alsbald locker werden, wenn sie sich mit Quecksilber amalgamieren, so gewöhne man sich daran, die Lötstellen nach ihrer Herstellung sofort mit irgendeinem Firnis (Spirituslack, Zaponlack usw.) oder mit passendem

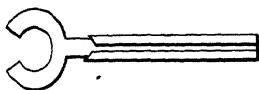



Fig. 340. Kabel oder Polschuh

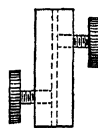



Fig. 341. Fig. 342. Klemmschrauben

Gummischlauch zu überziehen, um dieser bei elektrischen Messungen stets naheliegenden Gefahr vorzubeugen.

Lösbare Verbindungen werden mit Klemmschrauben bewirkt, welche in sehr mannigfaltiger Gestalt in den Handel kommen. Für kleinere Apparate ist die von Ludwig angegebene und beistehend (Fig. 341) in natürlicher Größe gezeichnete Form recht zweckmäßig. Man achte beim Einkauf darauf, daß beim Niederschrauben die Querbohrung völlig geschlossen wird, da sonst namentlich dünnere Drähte schlecht gefaßt werden. Sehr bequem ist in dieser Hinsicht die in Fig. 342 abgebildete Form, die e, dicke und flache Drähte gleich gut faßt.

Grobe Abzweigungen an blanken Drähten lassen sich bequem verlegen mittels einer in eine Papierklammer eingelegten Blechzunge (Fig. 343). Wenn der Ableitungsdraht bis einige Zentimeter hinter der Lötstelle elektrisch isoliert, aber thermisch in Kontakt mit der Blechzunge ist, was sich durch Umfalten des Bleches um den umsponnenen Draht bewirken läßt, und wenn

man derartige Kontakte paarweise in entgegengesetzter Richtung schaltet, so ist die Anordnung thermokraftfrei[1]).

Sollen leitende Verbindungen leicht gelöst und geschlossen werden, so dienen Stöpsel, wie sie zuerst von SIEMENS bei seinen Rheostaten in Anwendung gebracht wurden. Sie bestehen aus schwach kegelförmigen, etwa

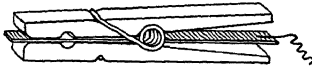



Fig. 343.
Laufklemme

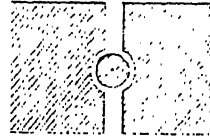



Fig. 344.
Verbindungsstöpsel

5 mm starken Stücken von Metall, meist Messing, welche in entsprechend gebohrte Löcher der Apparatenteile eingesetzt werden. Man kann sie in zwei Weisen verwenden; entweder, indem man zwei Stücke durch einen zwischengesteckten Stöpsel miteinander verbindet (Fig. 344), oder indem man den Stöpsel mit einer Klemmschraube versieht, um einen Leitungsdraht daran zu befestigen, und ihn in ungeteilte Löcher setzt (Fig. 345). Die Stöpsel sind dadurch sehr wertvoll, daß sie in einen sehr geringen Widerstand bedingen und daher überall dort angewendet werden können, wo der Widerstand der Leitung nicht geändert werden soll. Es ist indes zu beachten, daß Messing in der Laboratoriumsatmosphäre sich leicht mit einer schlecht leitenden Schicht überzieht. Derartige Stöpsel müssen daher von Zeit zu Zeit vorsichtig mit feinem Schmirgelpapier, besser mit Polierrot und Petroleum geputzt werden. Auch sonst müssen Stöpsel, die widerstandsfreie Verbindungen herstellen sollen (bei Rheostaten), gut behandelt werden. Der Konus darf nie direkt auf den Laboratoriumstisch gelegt oder mit den Fingern angefaßt werden. Stöpsel verschiedener Kästen dürfen nicht vertauscht werden. Beim Nichtgebrauch eines Rheostaten müssen alle Stöpsel gelockert werden. Beim Gebrauch werden sie fest eingedreht. Von Zeit zu Zeit reibt man den Konus mit etwas Petroleum ab. Die dünne, schlanke Stöpselform ist der neuerdings in Aufnahme gekommenen dicken vorzuziehen[2]).

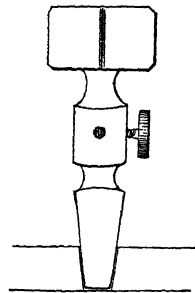



Fig. 345.
Abzweigstöpsel

Der Berührungswiderstand eines Stöpsels hängt wegen der Nachgiebigkeit der tragenden Isolierplatte stark davon ab, ob benachbarte Stöpsel gezogen sind[2]). Wirksam begegnet wird diesem Übekstande durch die An-

[1]) WHITE, Z. Instr. **34**, 74. 1914.

[2]) Vgl. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. **60**, 333. 1897.

ordnung von CALLENDAR, bei der die Stöpselringe von Porzellanringen umgeben sind. Fig. 346 zeigt diese Form, *a* in der Aufsicht, *b* im Durchschnitt.

Ein bequemer, sicherer und wohlfeiler Schlüssel für elektrische Leitungen wird folgendermaßen erhalten: Auf ein Brettchen werden zwei längliche Stücke Flachmessing mit je einer Klemmschraube und einer versenkten Holzschraube so befestigt, daß das eine flach aufliegt, während das andere mittels einer Unterlage von dünnem Holz einige Millimeter höher gelagert ist und über das erste um 1 cm hinübergreift (Fig. 347). In diesem Teil wird eine Schraube angebracht, welche beim Zudrehen den Stromschluß bewerkstelligt, beim Aufdrehen ihn unterbricht. Platinkontakte sind nicht nötig, da durch die drehende Bewegung die Berührungszellen reingehalten werden. Das Prinzip der Schraubenkontakte läßt naturgemäß eine sehr mannigfaltige Anwendung zu und kann die bisher zu diesem Zweck angewendeten Stöpsel fast überall mit Vorteil ersetzen, da hier keine losen Teile vorhanden sind, welche verloren gehen oder verdorben werden können.

Fig. 346. Stöpselringschutz

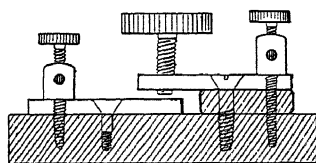



Fig. 347. Kontaktschraube

Für kurzdauernden Stromschluß endlich dienen Taster (Fig. 348). Ein 1 cm breites und 0,1 cm dickes Stück Flachmessing von 8—10 cm Länge wird gebogen, wie gezeichnet, und mittels einer Klemmschraube und einer Holzschraube auf einem Brettchen befestigt. Durch das freie Ende geht eine Schraube mit isolierendem Kopf von Hartgummi, deren Lage mittels einer beweglichen Mutter festgestellt werden kann. Unter der Schraube liegt ein zweites Stück Messing, das gleichfalls eine Klemmschraube trägt. Der besseren Leitung wegen soll man auf das eben gefeilte Ende der Kontaktschraube ein Platinplättchen löten[1]), und ein zweites, größeres an die

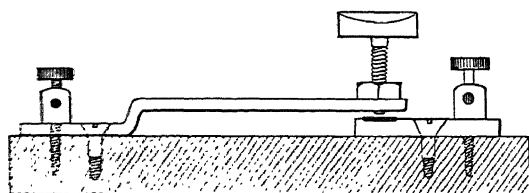



Fig. 348. Taster

[1]) Kleine Nieten aus Platin für diesen Zweck liefert HERÄUS in Hanau, Wolframnieten in verschiedenen Größen die DEUTSCHE GLÜHFADENFABRIK Berlin-Halensee,

entsprechende Stelle des zweiten Messingstückes. Man stellt die Kontaktschraube so, daß sie nur um einen Bruchteil eines Millimeters von der Platte absteht, damit ein ganz schwacher Druck zur Herstellung der Berührung genügt. Federt der Schlüssel zu hart, so kann man ihn durch Dünnfeilen in der Nähe der Biegung nachgiebiger machen.

Solche Taster dienen namentlich zur Verbindung mit dem Galvanometer und Elektrometer. Man bringt sie so an, daß sie beim Beobachten bequem zur Hand liegen, so daß sie auch ohne Hinsehen gefunden werden können. Sehr bequem ist unter Umständen das Anbringen derartiger Taster am Boden, wo sie durch Auftreten mit dem Fuß betätigt werden[1]).

Praktisch widerstandsfrei und sehr mannigfaltig in ihrer Anwendung sind Verbindungen, die man mit Hilfe von Quecksilber erhält. Die Enden der Leitung gehen in gut amalgamierte[2]) Kupferdrähte aus, und indem man je zwei oder mehrere derartige Enden in ein gemeinsames Quecksilbergefäß stellt, erhält man die gewünschte Verbindung.

Quecksilbernäpfe lassen sich aus sehr verschiedenen Materialien herstellen. Wo es sich nicht um sehr gute Isolierungen handelt, bohrt man in ein Brettchen von trockenem Holze, sonst in einen Paraffinklotz, Löcher von 0,6—1 cm Weite und etwa 2 cm Tiefe, deren Boden man zweckmäßig mit einem Korkscheibchen versieht und die man zur Hälfte mit Quecksilber füllt. Zweckmäßig ist es, das Brettchen mit einem schmalen erhöhten Rand zu versehen, um das verspritzte Quecksilber zusammenzuhalten, auch kann man das Brett in eine kleine rechteckige Schale stellen, wie sie zu

---

Kurfürstendamm 147. Wolfram eignet sich nicht für schwache Meßströme, da es allmählich eine ganz dünne Oxydhaut bekommt.

[1]) Bei feinen Messungen mit Galvanometern vermeide man diese Einrichtung, weil wegen der Temperaturverschiedenheit in Tisch- und Bodenhöhe merkliche Thermokräfte auftreten würden.

[2]) Es ist zu beachten, daß amalgamiertes Kupfer sich in der Laboratoriumsluft mit einer schlechter leitenden Schicht überzieht. Bei Präzisionsmessungen sieht man daher besondere Näpfchen vor, in welche die Kupferdrähte beim Nichtgebrauch gesteckt werden, und erneuert außerdem häufig die Amalgamierung.

Man amalgamiert Kupferdrähte, indem man sie durch eine Schicht mit Salpetersäure angesäuerter Merkuronitratlösung in darunter befindliches Quecksilber taucht, abspült und abreibt. Da das Amalgamieren eine sehr häufig vorkommende Operation ist, so hält man eine Flasche mit angesäuerter Merkuronitratlösung und Quecksilber vorrätig, in die man alle verunreinigten Quecksilberreste gießt. Rohe konzentrierte Salpetersäure, mit ein wenig Quecksilbernitrat versetzt und mittels Watte aufgerieben, amalgamiert den Draht augenblicklich, selbst wenn er nicht blank ist.

Platin wird galvanisch in angesäuerter Merkuronitratlösung amalgamiert. Soll das Quecksilber gut haften, so muß zuerst durch einen stärkeren Strom Wasserstoff am Platin entwickelt werden.

photographischen Zwecken dienen. Ferner lassen sich gute Näpfe aus Korken, die mit Siegellack auf einem Holzbrettchen oder dergleichen befestigt werden, mittels des Korkbohrers herstellen; lötet man die Enden der Leitungen an Stecknadeln, so kann man durch Festspießen der letzteren in dem Material des Näpfchens das sonst häufig vorkommende, lästige Herausspringen der Leitungsenden aus dem Quecksilber auf einfache Weise vermeiden (QUINCKE). Für diesen Zweck ist es indessen gut, sich kupferne Nadeln zu machen, da das Zink der messingenen Nadeln sich sehr reichlich im Quecksilber löst und es schmierig macht, während Kupfer von Quecksilber nur wenig gelöst wird. Etwas weniger sicher und widerstandsfrei sind stählerne Nadeln, die viel sauberer sind; überzieht man sie elektrolytisch mit Kupfer, so lassen sie sich auch amalgamieren und geben dann ganz zuverlässige Kontakte.

Fig. 349.
Quecksilberkontaktnapf

Sehr saubere Quecksilbergefäße erhält man aus zugeschmolzenen Glasröhrchen, die man in die Löcher eines Brettchens einkittet. Um das Herausspringen der Drähte zu verhindern, lötet man sie an Kupferbügel, die auf Brettchen befestigt sind (Fig. 349). Bei Quecksilberkontakten, die häufig

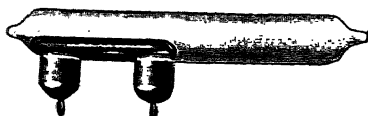
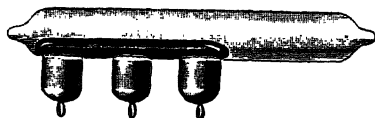



Fig. 350. Fig. 351.
Geschlossene Quecksilberkippkontakte

geöffnet und geschlossen werden, ist es immerhin ratsam, bewegliche Zuleitungen zu benutzen.

Eine geschlossene Form, die zwei Platinzuführungen und eine durch Kippen verschiebbare Quecksilbermasse enthält (nach Fig. 350), ist im Handel; man kann sie auch leicht selbst herstellen. Nach links übergeneigt gibt sie Kontakt, nach rechts Unterbrechung. Die Anordnung der Kontakte steht natürlich frei; man kann auch mehrere anbringen (Fig. 351). Für manche Zwecke ist es vorteilhaft, statt des geraden Rohres ein leicht gekrümmtes zu verwenden. Fig. 352 zeigt ein solches, das an jedem Ende zwei Zuführungen hat und deshalb als Umschalter dienen kann. Die bei Handelsware verwendeten Platinersatzdrähte verursachen Thermokräfte; falls diese vermieden werden müssen, benutze man Platin. Thermokraftfrei arbeitet der Quecksilberstromschlüssel nach DES COUDRES. Ein Glashahn

Stift *s* drehbar ist. Dieser ist im unteren Brett *B* befestigt, welches 4 Quecksilbernäpfe hat. Die Zuleitungsdrähte kommen in 1 und 3, die Ableitungsdrähte in 2 und 4. Durch Drehen des Tischchens um 90° wird der Strom gewendet. Hier wie überall werden die feststehenden Zuleitungen, um eine Drehung zu verhindern, rechtwinklig gebogen und mit Drahthaken (oder im Notfall mit etwas Klebwachs) festgehalten.

Beim Benutzen von Quecksilberverbindungen kommt es darauf an, mit dem Quecksilber sauber und ohne Verlust arbeiten zu können. Hierzu dient eine Flasche von etwa 50 cm³, welche durch einen Stopfen mit einer zu einer schrägstehenden, starkwandigen Kapillaren ausgezogenen Glasröhre verschlossen ist (Fig. 355). Durch Umwenden und Drehen der Flasche kann man mit Sicherheit auch kleine Näpfe füllen, ohne ein Verspritzen und Überfließen befürchten zu müssen.

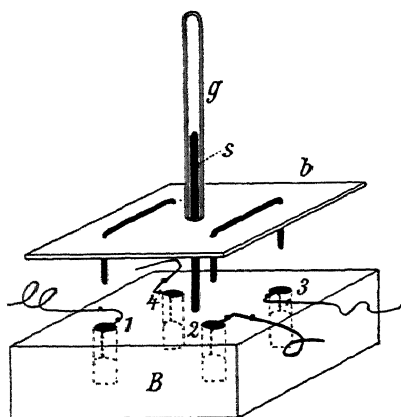



Fig. 354. Stromwender

Noch bequemer ist die Fig. 356 abgebildete Flasche, aus der durch Neigen das Quecksilber in kleinen Tröpfchen ausgegossen werden kann. Auch kleine Scheidetrichter mit kapillarem Ausflußrohr können zu diesem Zweck dienen. Sehr bequem sind auch kleine Spritzflaschen, die gleichzeitig das Sammeln von Quecksilbertröpfchen ermöglichen, sowie besonders der einfache Apparat Fig. 357. Er besteht aus zwei Probierröhren, deren eine mit einem Abtropfrohr versehen ist (HEERWAGEN). Ein leichter Druck auf die innere läßt eine kleine Menge austreten.

Es ist natürlich leicht möglich, analog den bisher angeführten Konstruktionen auch Formen für gleichzeitige Ein- und Ausschaltung mehrerer Stromkreise oder -zweige zu bauen, wobei nur eine Handbewegung erforderlich ist. Zum Beispiel kann man zwei einfache Hebeldrehschalter durch ein Querstück zu einem Doppelschalter machen (Fig. 358), ferner zwei gegeneinander isolierte Kontakte über zwei konzentrische Kreisausschnitte führen, oder zwei voneinander isolierte „Messerschalter" durch einen Griff und eine Achse (Fig. 359) usw. verbinden. Weiterhin ist es bisweilen erwünscht, mehrere Stromleitungen ganz kurze Zeit nacheinander zu schließen oder zu öffnen. Dies kann man bei Messerschaltern dadurch erreichen, daß man (Fig. 359) die eine Klinge wesentlich

breiter macht als die andere[1]), oder die Kontaktfedern in verschiedene Höhen stellt, bei Kurbelschaltern einfach durch verschiedene Länge der unteren Kontaktstreifen (Fig. 360), und in mancher anderen Weise. Ein Druckschlüssel für derartige Zwecke ist in Kap. 19 beschrieben.

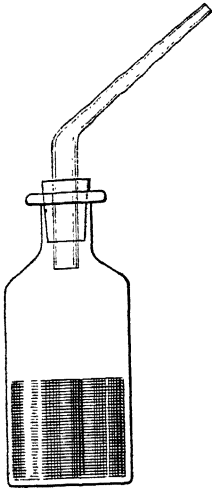
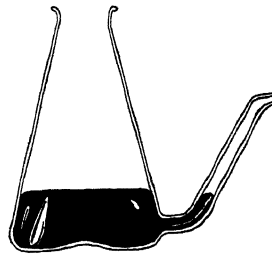
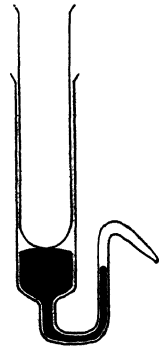



Fig. 355. Fig. 356. Fig. 357.
Quecksilbertropfgläser

Ventilzellen und Gleichrichter. Ventilzellen sind Apparate, welche Ströme wesentlich nur in einer Richtung passieren lassen, in der anderen aber hemmen. Sie können deshalb verwendet werden, um unerwünschte Stromrichtungen abzusperren oder um aus Wechselstrom nur die eine Richtung zur Wirkung kommen zu lassen. Durch gewisse spezielle Schaltungen ermöglichen sie auch die Ausnutzung der zweiten Wechselstromphase in der Gegenrichtung, so daß der Verbraucher nicht durch periodisch unterbrochenen, sondern nahezu stationären Gleichstrom gespeist wird. Derartige Anordnungen Gleichrichter. Man verwendet sie sowohl für schwache für starke Arbeitsströme.

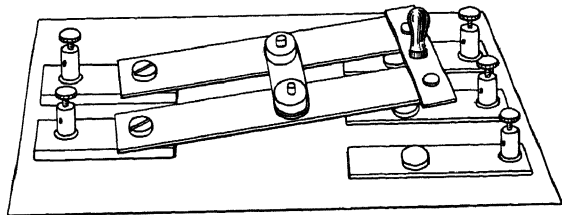



Fig. 358. Doppelter Hebelschalter

[1]) Vgl. WHITE, J. Am. chem. Soc. 36, 1856. 1914.

Elektrolytische Ventile[1]) sind zum Teil nur für geringe Spannungen geeignet, höhere Spannungen geben eigentlich nur Aluminium in Ammoncarbonat oder -borat (oder auch Tantal). Aluminium sperrt den Eintritt

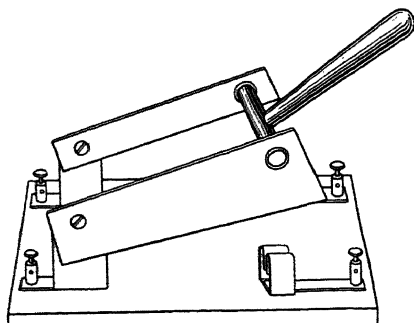



Fig. 359.
Asynchroner Messerdoppelschalter

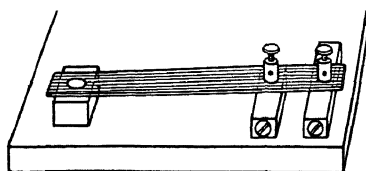



Fig. 360.
Asynchroner Kurbelschalter

des positiven Stroms in die Lösung. Als Gegenelektroden benutzt man Platin oder Blei.

Für geringe Stromstärken (bis 0,2 Ampere) eignen sich auch die mit verdünntem Gas gefüllten Glimmlichtröhren (NEON-Lampen), „Kristalldetektoren", sowie ELSTER-GEITELsche Photozellen (vgl. Kapitel Optik). Stärkere Leistungen erzielt man mit Oxydkathodenröhren nach WEHNELT[2]) und besonders mit „Quecksilberdampfgleichrichtern", welche den positiven Strom in der Richtung vom Quecksilber zur anderen Elektrode sperren[1]).

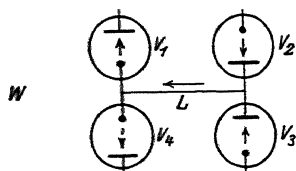



Fig. 361.
Doppelgleichrichtschaltung

Um Ventilzellen mit nur zwei Elektroden zu Gleichrichtern zu machen, kann man je nach dem einzelnen Falle verschiedene Schaltungen anwenden. Viel gebräuchlich ist die in Fig. 361 angegebene. Sie erfordert vier gleiche Zellen V_1, V_2, V_3, V_4 und läßt die eine Richtung des Wechselstromes nur durch V_1 und V_3, die andere nur durch V_2 und V_4 fließen, so daß der Verbraucher L dauernd unter Gleichstromstößen liegt. Über andere Schaltungen vgl. die oben zitierte Literatur.

[1]) Näheres bei GÜNTHER-SCHULZE, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften, Bd. 3, 1924, und HELIOS 1925, auch bei W. JAEGER, Elektr. Meßtechnik. 2. Aufl. 1924.

[2]) Über diese und andere „Elektronenröhren" vgl. Kap. 17; ferner v. HIPPEL, Die Elektronenröhre in der Meßtechnik; „Radio-Export" 1924, Nr. 4 u. 5 (Leipzig, HACHMEISTER und THAL, sowie vorige Anm.

Zu den Gleichrichtapparaten gehört auch das Thermokreuz. Es dient nur für Meßzwecke und ist wesentlich ein Hitzdrahtinstrument, bei dem die in D erzeugte Stromwärme durch ein an einem Punkte direkt angelegtes Thermoelement Th gemessen wird (Fig. 362). Es kommt also, abgesehen von Verlusten, das Quadrat der effektiven Stärke des Wechselstromes in D zur Wirkung, mithin wächst die Empfindlichkeit symbat der Stromstärke. Um den Strahlungsverlust zu vermindern, schließt man D und Th in ein Vakuumrohr ein, ferner nimmt man die Drähte dünn, um die Wärmeleitfähigkeit im Metall zu verkleinern.

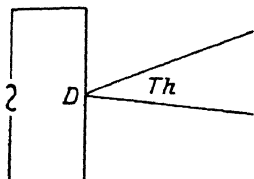
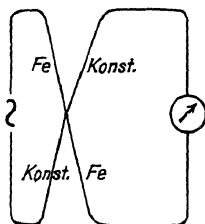
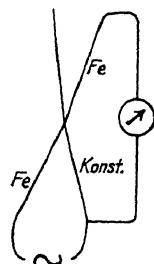



Fig. 362. Fig. 363. Fig. 364.

Thermokreuzformen

Gewöhnlich kreuzt man zwei Drähte D_1 und D_2 aus verschiedenen, stark thermodifferenten Metallen (Fe, Konstantan), so wie Fig. 363 zeigt, eventuell unter Verschweißung des Kreuzungspunktes[1]). Ist dieser streng punktartig, d. h. sein Widerstand neben dem des Galvanometers G zu vernachlässigen, so erhält man auch bei dieser Anordnung mit symmetrischem Wechselstrom nur die JOULEsche Wärme, nicht aber die PELTIER-wärme[2]).

Ist die Kreuzung nicht punktartig, so tritt ein Teil des Wechselstromes in das Galvanometer ein und kann dieses bei niedrigen Frequenzen (unter 50 Perioden pro Sekunde, bei sehr wenig trägen Instrumenten schon bei höherer Frequenz) zum Pendeln, d. h. zu unscharfer Einstellung, veranlassen.

Ebenso kann der Strom wirken, wenn man, was gelegentlich geschehen ist[3]), einen der vier Arme des Kreuzes frei läßt und nach Fig. 364 schaltet. Bei dieser Anordnung tritt auch — selbst bei symmetrischem Wechselstrom — ein Peltiereffekt auf, weil der eine Arm des Thermoelementes

[1]) Vgl. KLEMENČIČ, Ann. Physik (3), 42, 416, 1897; W. VOEGE, Elektrotechn. Z. 1906, 467; DIESSELHORST, Verh. Dtsch. phys. Ges. 4, 23. 1923.

[2]) Peltierwärme würde proportional der Stromstärke selbst wirken, sie kann bei unsymmetrischem Wechselstrome zur Geltung kommen.

[3]) Vgl. H. DIESSELHORST, Verh. Dtsch. phys. Ges. 1923, S. 23; W. GERLACH, Physikal. Z. 21, 550. 1920.

erwärmt wird, der andere nicht, und weil die Wärmeleitfähigkeiten der Metalle verschieden sind[1]).

Galvanometer. Dieses gebräuchlichste aller elektrischen Meßinstrumente wird gegenwärtig in so vielen, meist sehr brauchbaren Formen hergestellt, daß eine Beschreibung oder Charakterisierung derselben an dieser Stelle keinen Platz finden kann[2]). Erwähnt sei hier, daß für unsere Zwecke hauptsächlich zwei Formen in Betracht kommen: die Spulengalvanometer (mit beweglicher Spule und feststehendem Magnet) und Nadelgalvanometer (mit fester Spule und beweglichem Magnetsystem). Für die weitaus meisten elektrochemischen Zwecke genügen die Spulengalvanometer trotz ihrer scheinbar etwas geringeren Empfindlichkeit. Sie haben zudem eine Reihe von Vorzügen vor den Nadelgalvanometern: geringere Empfindlichkeit gegen Erschütterungen, Verwendbarkeit in jedem Azimut, viel geringere Empfindlichkeit gegen benachbarte Eisenmassen, Magnete und Ströme, bessere Proportionalität zwischen Ausschlag und Stromstärke. Die Einstellung ist häufig fast oder ganz aperiodisch, was in vielen Fällen eher ein Vorzug als Nachteil ist. Nachteile sind: die Abhängigkeit der Dämpfung vom äußeren Widerstand[3]); die elastische Nachwirkung des Suspensionsbandes[4]), welche ein tagelang dauerndes Wandern des Null-

---

[1]) Man hat Thermokreuze dieser Art für Messung von Elektrolytleitfähigkeiten in der WHEATSTONEschen Brücke verwendet (vgl. Kap. 16, S. 606). Indessen sind sie den Elektronenröhren an Empfindlichkeit nicht gleichwertig, auch nicht den „Detektoren" in Verbindung mit Spiegelgalvanometer. Detektoren werden heute in Form von „Trockengleichrichtern" zum Bau von empfindlichen Wechselstrommessern (bis auf 10^{-5} Ampere) verwendet. Zeigerinstrumente dieser Art liefert GOSSEN in Erlangen.

[2]) Vgl. darüber KOHLRAUSCH, Prakt. Physik; W. JAEGER, Elektr. Meßtechnik (Leipzig, J. A. Barth); R. MAYER, Elektrotechn. Meßkunde (Wien, Fr. Deuticke); O. WERNER, Empfindliche Galvanometer, Berlin u. Leipzig, W. de Gruyter; ferner die Kataloge der Fabriken, z. B. SIEMENS & HALSKE, EDELMANN, KIPP & ZONEN (Instrumente nach MOLL und nach ZERNIKE), HARTMANN & BRAUN, LEEDS u. NORTHRUP, WESTON, CAMBRIDGE SCIENTIF.-Co. u. a.

[3]) Durch eine besondere Dämpfung, z. B. einige kurzgeschlossene Windungen, ferner durch einen passenden Nebenschluß- oder Vorschaltwiderstand kann dieser Übelstand verringert werden, im ersten Fall auf Kosten der Einstellungsgeschwindigkeit, in den beiden anderen Fällen auf Kosten der Empfindlichkeit. Man probiert die verschiedenen Schaltungen aus.

[4]) Als Material dafür dient vielfach Phosphorbronze. Ein Band von 0,01 mm Dicke und 0,2 mm Breite verträgt eine maximale Belastung von etwa 100 g, ohne zu reißen. Ein Strom von mehr als 0,1 Ampere schädigt seine Elastizität, bei etwa 1 Ampere brennt es durch (HAUSRATH). Über Verhalten von Drähten bei Torsion vgl. J. KÖNIGSBERGER, Z. Physik 40, 729. 1926. Quarzfäden haben geringere elastische Nachwirkung, sie müssen versilbert werden (vgl. S. 184 und 490).

punktes bei einem frisch zusammengestellten Instrument veranlassen kann, und endlich die geringere Empfindlichkeit[1]). Denn während bei besseren Spulengalvanometern bei einer Einstellungszeit von 10 Sekunden, einem Skalenabstand von 100 cm (s. w. u.) und einem Widerstand von w Ohm der Ausschlag $10\sqrt{w}$ mm pro Mikroampere resp. $\frac{10}{\sqrt{w}}$ mm pro Mikrovolt (10^{-6} Volt) beträgt (und nur schwierig über $80\sqrt{w}$ resp. $\frac{80}{\sqrt{w}}$ mm gebracht werden kann), läßt sich dieser Ausschlag bei astatischen Nadelgalvanometern bei Verwendung von kurzen, kräftig magnetisierten Nadeln und enger Wicklung mit ganz primitiven Mitteln erzielen; bei den besten im Handel befindlichen Instrumenten[2]) ist der Ausschlag etwa achtzigmal so groß. Die Empfindlichkeit des Nadelinstrumentes gegen Erschütterungen wird durch Verwendung der JULIUSschen Suspension[3]) verringert, welche den Aufhängungspunkt des Fadens mit dem Schwerpunkt des ganzen Instrumentes zusammenbringt, und zwar in der Ebene der tragenden Aufhängungspunkte. Gegen magnetische Störungen hilft Umgeben des ganzen Instrumentes mit weichem Eisen[4]).

Als vielfach durchaus genügender Ersatz der JULIUS-Aufhängung kann ein aus schweren und dämpfenden Teilen kombinierter Unterbau dienen. Auf eine Konsole an einer festen Hauptmauer legt man vier Sandsäcke, darauf mit den Ecken eine Marmorplatte, auf diese weitere vier Säcke und eine zweite Marmorplatte[5]). Die Sandsäcke kann man allenfalls durch (große) „Gummipuffer" ersetzen, welche von SARTORIUS in Göttingen als Unterlagen für Waagen hergestellt werden.

Man sehe bei der Anschaffung von Galvanometern darauf, daß auswechselbare Spulen mit verschiedenem Draht vorhanden sind, um nach Bedarf größere Strom- oder größere Spannungsempfindlichkeit (s. u.) zu

---

[1]) Die geringere Empfindlichkeit ist wesentlich durch die Schwierigkeit bedingt, eine gut leitende Aufhängung von geringer Direktionskraft für die bewegliche Spule herzustellen.

[2]) DU BOIS und RUBENS s. u., oder das billigere diesem nachgebildete Instrument von SZYMANSKI.

[3]) Wied. Ann. **56**, 151. 1895 und Z. Instr. **16**, 268. 1896. Ferner WHITE, Drud. Ann. **22**, 195. 1907. Über eine einfache andere Anordnung vgl. W. VOLKMANN, Physikal. Z. **12**, 75. 1911.

[4]) DU BOIS und RUBENS, Panzergalvanometer, Drud. Ann. **2**, 84. 1900; das nichtastatische Kugelpanzergalvanometer ist vorzuziehen. Über Vorsichtsmaßregeln bei gleichzeitiger Verwendung von Eisenschutz und JULIUSscher Suspension vgl. Z. Instr. **19**, 243. 1899.

[5]) Vgl. DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, Z. physikal. Ch. **90**, 519. 1915.

haben, daß durch die Beweglichkeit des Spiegels und des Spiegelgehäuses Beobachtungen in jedem Azimut möglich sind, und daß der Aufhängefaden bei Nadelinstrumenten nicht zu lang ist. Um die Wirkung der Torsion des letzteren einzuschränken, konstruiert man, insbesondere in Deutschland, noch jetzt gern überlange Suspensionen, welche dann zu einer sehr unbequemen Unruhe und Empfindlichkeit gegen Erschütterungen führen. Über 10 cm braucht man nicht zu gehen; bei der Anwendung von Quarzfäden genügen schon 5 cm vollständig, und man kann in den meisten Fällen noch weiter herabgehen[1]).

Ballistische Galvanometer. In manchen Fällen empfiehlt sich die Verwendung eines ganz aperiodisch schwingenden Instrumentes, das einen einzigen kurzen Stromstoß anzeigt, der abgelaufen ist, bevor die Schwingung beginnt. Diese „ballistische" Wirkung erzielt man teils durch die Art der Wicklung und der Dämpfung, teils durch Erhöhung der mechanischen Trägheit mittels Anbringen kleiner Gewichte am schwingenden System. Der maximale Ausschlag stellt sich in etwa zehn Sekunden ein, die Eichung erfolgt durch Zuführung bestimmter Elektrizitätsmengen mittels Kondensatorenentladung[2]).

Eine wichtige Form von hoher Strom-, aber geringer Spannungsempfindlichkeit ist das Saitengalvanometer[3]). Eine leitende Saite, am besten aus einem sehr dünnen (einige Mikren) versilberten[4]) Quarzfaden bestehend, ist zwischen den Polen eines starken Magneten ausgespannt. Feldstärke und Spannung der Saite bestimmen die Empfindlichkeit und sind regulierbar. Ein die Saite durchfließender Strom bewirkt Ablenkung

[1]) Das Arbeiten mit sehr dünnen Kokon- und Quarzfäden wird sehr erleichtert, wenn man deren Enden mit kleinen Kügelchen von Klebwachs versieht und beim Arbeiten eine schwarze Glastafel als Unterlage benutzt. Der Faden wird an den Träger und das Magnetsystem mittels eines Tröpfchens geschmolzenen Schellackkitts angeklebt. Sehr bequem sind Quarzfäden, die an ihren Enden mit Haken versehen sind und die von BARTELS in Göttingen und EDELMANN in München geliefert werden. Über Selbstherstellung vgl. BENEDICKS, Z. Instr. 42, 367. 1922.

[2]) Näheres über ballistische Galvanometer bei CL. E. DAVIS u. GL. M. DAVIDSON, J. Am. chem. Soc. 50, 2053. 1928; W. P. WHITE, Physic. Rev. 23, 382. 1906; ZELENY, ebenda 23, 399. 1906; ferner in dem S. 488 zitierten Werken von KOHLRAUSCH, W. JAEGER, MAYER und besonders WERNER.

[3]) W. EINTHOVEN, Ann. Physik (4) 12, 1059. 1903; 14, 182. 1904; 21, 483 u. 665. 1906. Zu beziehen von TH. EDELMANN in München und der CAMBRIDGE SCIENT. INSTR. COMP. — Zur Theorie vgl. weiter CREHORE, Phil. Mag. 28, 207. 1911; zur Konstruktion und Leistung HAUSRATH, Helios 1911, Nr. 9 und 10.

[4]) Über Leitendmachen durch elektrische Zerstäubung vgl. BESTELMEYER, Z. Instr. 25, 339. 1905; GILDEMEISTER, Z. biol. Techn. 3, 38. 1913; WILLIAMS, Physic. Rev. 4, 517. 1914; NEUSCHELER, Ann. Physik (4) 34, 159. 1911.

aus dem (möglichst homogenen) Felde heraus. Beobachtet wird die Saite daher in der Richtung des Feldes, d. h. durch die perforierten Polschuhe des Magneten hindurch, und zwar entweder mittels eines starken Mikroskops direkt, oder indirekt durch Photographie[1]). Die Stromempfindlichkeit des Instrumentes ist sehr groß, bis zu 10^{-12} Ampere; die Saite spricht momentan, und zwar bei passend eingestellter Empfindlichkeit aperiodisch an. Ein Vorzug des Instrumentes besteht in der Möglichkeit, ihm eine beliebige, genau bestimmbare Empfindlichkeit zu erteilen; ein anderer darin, daß es von äußeren mechanischen und magnetischen Störungen nicht merklich abhängig ist.

Die Ablesung der Galvanometer geschieht entweder an einem Zeiger oder mittels eines auf der Skala reflektierten Lichtbildes, oder endlich mit Spiegel und Skala.

Die Ablesungsgenauigkeit soll stets Rücksicht auf die Zuverlässigkeit des Ausschlages nehmen, da besonders bei Nadelgalvanometern zufällige mechanische und magnetische Störungen zur Geltung kommen können. Man soll als Maß der Ablesungsgenauigkeit den doppelten Betrag der möglichen zufälligen Störungen wählen (s. u. S. 493ff.).

Als Maß der Empfindlichkeit wird meistens die Stromempfindlichkeit gewählt, d. h. Ausschlag pro Mikroampere in Millimetern bei 1000 mm Skalenabstand und 10″ Schwingungsdauer. Für viele Zwecke nicht minder wichtig ist indes die Spannungsempfindlichkeit, d. h. der Ausschlag pro Mikrovolt in Millimetern bei 1000 mm Skalenabstand und 10″ Schwingungsdauer. Diese erhält man (in erster Annäherung) durch Division der Stromempfindlichkeit mit dem Widerstand des Gesamtstromkreises.

Eigentlich charakteristisch für die Galvanometerkonstruktion ist das Produkt dieser beiden Empfindlichkeiten (etwa Effektempfindlichkeit), denn bei einer gegebenen Konstruktion (d. h. Wicklungsraum) läßt sich allein durch Wahl des Drahtes resp. durch Hintereinander- oder Parallelschalten von Wicklungen die eine Empfindlichkeit weitgehend auf Kosten der anderen vergrößern, derart, daß das Produkt innerhalb weiter Grenzen nahezu konstant bleibt. Je dicker der Spulendraht, um so größer ist im allgemeinen die Voltempfindlichkeit, und umgekehrt.

Als praktische Maße der Gebrauchsempfindlichkeit haben indessen nicht obige Definitionen zu yelten, vielmehr das Reziproke der Strom- resp. Spannungs-„Schwelle", d. h. derjenigen Größen die merklich größere (z. B. zweimal größere) Ausschläge erzeugen als die zufälligen und unbeeinflußbaren Störungen. Wenn nämlich diese zufälligen Störungen

---

[1]) Man kann gleichzeitig mit der Saite ein Koordinatennetz photographieren.

nicht vorhanden wären, könnte natürlich sowohl die Strom- wie die Spannungsempfindlichkeit jedes Galvanometers allein durch Verstärkung des optischen Teils beliebig gesteigert werden. Die zufälligen Ausschläge werden aber in demselben Maße vergrößert, so daß die optische Vergrößerung nur so weit Zweck hat, bis die zufälligen Störungen des unbeanspruchten Galvanometers eben merklich werden.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet ist die richtig ausgenutzte Gebrauchsempfindlichkeit des Spulengalvanometers der des Nadelgalvanometers mindestens gleich, denn das Spulengalvanometer verträgt wegen seiner guten Ruhelage und seiner Unempfindlichkeit gegen äußere Störungen eine viel stärkere optische Belastung als das Nadelgalvanometer[1]). Bei gut justierten und gut aufgestellten Spulengalvanometern wird die optische Vergrößerung meist gleichzeitig durch die Unruhe, wie durch die Beugungsunschärfe an dem Spiegelrand (der wie ein Blendenrand wirkt) begrenzt.

Durch Verstärkungseinrichtungen (Relais) läßt sich die Empfindlichkeit des Galvanometers oft wesentlich erhöhen. Doch bietet auch dies nur dann Vorteile, wenn die störenden Wirkungen nicht im selben Verhältnis wachsen, die Einstellungsschärfe also nicht vermindert wird. Eine natürliche Grenze für hohe Empfindlichkeit ist durch mechanische Momente
Bewegung)[2]).

Zeigerablesung[3]) pflegt nur bei etwas gröberen Instrumenten angewendet zu werden. Indes ist sie theoretisch der Ablesung mit Spiegel und Skala überlegen[4]). Ihre Empfindlichkeit ist der Zeigerlänge proportional und kann durch optische Vergrößerung erhöht werden. Sehr leichte und starre Zeiger stellt man durch Ausziehen dünnwandiger Glasröhren her; an der Ablesestelle wird das Rohr nochmals unter sehr vorsichtigem Anwärmen ausgezogen, so daß man eine nadelscharfe Spitze erhält, die man schwärzen muß. Auch läßt sich die Spitze aus einem dunklen Haar her-

[1]) Vgl. LEHFELDT, Phil. Mag. (6) 5, 672. 1903.

[2]) Vgl. G. ISING, Phil. Mag. (7) 1, 827. 1926.

[3]) Zeigerinstrumente feiner Konstruktion haben entweder in Spitzen gelagerte Achsen oder — für noch höhere Empfindlichkeit — Faden- oder Bandaufhängung des schwingenden Systems. Diese Instrumente sind meist nach dem Drehspulprinzip gebaut. Die empfindlichsten Formen sind die von SIEMENS & HALSKE für Thermoelemente gebauten mit 10^{-4} Volt pro Teilstrich und etwa 10^{-11} Watt (Widerstand einige Hundert Ohm) und ein wohl noch etwas höher empfindliches Instrument von HARTMANN & BRAUN (Widerstand 5 resp. 500 Ohm), das auch ballistisch (vgl. S. 490) verwendet werden kann.

[4]) Vgl. WADSWORTH, Phil. Mag. (5) 44, 83. 1897.

stellen, das man einem Aquarellpinsel entnimmt und mit etwas Schellackfirnis in den abgeschnittenen Glasfaden einklebt. Man kann auf diese Weise die Feinheit der Ablesung ziemlich weit treiben, doch lohnt sich dies nur bei Spulengalvanometern, da bei Nadelgalvanometern die notwendige Nähe des Beobachters, der fast immer magnetisch ist, die Lage der Magnetnadel leicht beeinflußt.

Die objektive Ablesung mittels Lichtbildes wird entweder so ausgeführt, daß als Spiegel ein Hohlspiegel mit großer Brennweite, 0,5 bis 1 m dient, oder, falls das Instrument einen Planspiegel besitzt, daß man mittels einer Linse das Lichtbild erzeugt, und in den Strahlengang desselben den Spiegel einschaltet. Sie hat den Vorzug großer Bequemlichkeit, läßt sich mit sehr einfachen optischen Hilfsmitteln herrichten, ist aber nicht so genau wie die Ablesung mit Fernrohr und Skala, es sei denn, daß man ein Mikroskop mit Mikrometerokular benutzt (s. u.).

Da gewöhnlich die Galvanometer mit ebenen Spiegeln versehen sind, so soll zunächst deren Anwendung beschrieben werden. Zu einer Petroleumlampe oder einem Auerbrenner, am besten einer NERNST-Lampe, die auf ihrem Fuß der Höhe nach verschiebbar sind, wird ein Zylinder aus Metall (dünnem Messingblech) gefertigt, der innen mit Asbestpapier ausgekleidet ist und so über den Glaszylinder der Lampe gesetzt werden kann, daß er zwar das meiste Licht abhält, nicht aber den Luftzutritt zum Brenner verhindert. In der Höhe, wo die Flamme am hellsten ist, befindet sich im Zylinder ein rundes Loch von 1—2 cm Durchmesser, über welches senkrecht ein dünner Metalldraht gelötet ist. Eine Konvexlinse von etwa 50 cm Brennweite (am wohlfeilsten ein Brillenglas) wirft das Licht der in etwa 1 m Entfernung aufgestellten Lampe auf den Spiegel. In das Bündel des reflektierten Lichtes stellt man eine Millimeterskala und verschiebt dann die Linse so lange vor- und rückwärts, bis ein scharfes Bild des Drahtes auf der Skala erscheint. An der Stelle der Lampe und des Drahtes kann zweckmäßig eine Glühlampe mit gestrecktem Faden verwendet werden, wie solche im Handel zu haben sind. Auch kann man von einer gewöhnlichen Glühlampe ein kürzeres, gerades Stück herausblenden. Die Skalen werden zweckmäßig transparent gemacht, also aus Glas oder aus dünnem Pauspapier resp. Pausleinwand hergestellt.

Schärfere Ablesungen erhält man mittels eines Hohlspiegels an Stelle des planen Spiegels. Auch hier lassen sich zweckmäßig konvexe Brillengläser von 2—4 m Krümmungsradius verwenden, die auf einer Seite versilbert und mit dünnem transparentem Überzug versehen sind, und die man

durch das Glas hindurch benutzt[1]). Man wählt im Interesse des geringeren Trägheitsmoments möglichst dünne und kleine Gläser.

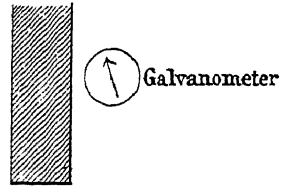
Über ein Mittelding objektiver Ablesung und Fernrohrskalenablesung — die sog. Kollimatorablesung — vgl. den Katalog von TH. EDELMANN, München. Hierbei wird das Bild der Skala, wie bei der objektiven Methode, in eine andere Ebene projiziert und dort mittels Okulars (mit Mikrometer) abgelesen. Diese in der Aufstellung etwas umständliche Methode gestattet die stärkste optische Vergrößerung.

Die Ablesung mit Fernrohr und Skala ist wohlbekannt[2]). Bei der Aufstellung der Apparate bringt man zunächst das Galvanometer in Ordnung: Man löst die Arretierung, macht durch vorsichtiges Heben der Suspension und Drehen an den Fußschrauben die beweglichen Teile vollständig frei; richtet bei Nadelgalvanometern die Ebene der Windungen nordsüdlich, bei Spulengalvanometern durch Drehen des Knopfes, an dem der Suspensionsdraht hängt, parallel zur Verbindungslinie der Magnetpole. Hierauf richtet man das Fernrohr auf den Spiegel und stellt diesen zunächst nach Augenmaß möglichst senkrecht zur Fernrohrachse. Zu diesem Zweck muß bei Spulengalvanometern häufig das ganze Instrument gedreht werden; bei Galvanometern mit drehbarem Spiegel faßt man die Achse, um die sich der Spiegelhalter dreht, mit einer unmagnetischen Pinzette (Celluloid oder Messing) und bringt den Spiegel durch vorsichtiges Drücken und Klopfen mit einem leichten Holzstäbchen in die gewünschte Richtung. Hierauf bringt man das Auge oder bequemer ein Stückchen Spiegel, in welchem der Galvanometerspiegel sichtbar ist, vor das Objektiv des Fernrohrs und sucht durch Bewegen der Skala die richtige Höhe der letzteren. Sehr erleichtert wird das Suchen, wenn man zunächst einen hellen Gegenstand (brennendes Licht, Blatt, Papier) im Raume umherbewegt und die Lage aufsucht, wo er im Galvanometerspiegel sichtbar ist. Bringt man die Skala in diese Höhe, so ist sie nach geringem Einrücken des Okulars durch das Fernrohr sichtbar. Durch Verschieben von Fernrohr und Skala resp. durch Neigen des Fernrohrs wird das Skalenbild in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht.

[1]) QUINCKE, Wied. Ann. 48, 28. 1893. Hohlspiegel liefern auf Wunsch auch die Fabriken der Galvanometer. Über Versilbern von Glas auf chemischem Wege vgl. S. 184, über Spiegelherstellung durch Zerstäuben LAUCH, Ann. Physik (4) 74, 63. 1924 und oben S. 182.

[2]) Über eine polyoptrische Einrichtung für mehrfache Spiegelung vgl. W. H. JULIUS, Z. Instr. 18, 205. 1898. Eine wirksame, mit einfachen Mitteln herzustellende Ablesungsverfeinerung hat MÖBIUS beschrieben; vgl. darüber Kap. Optik. Über registrierende Instrumente vgl. z. B. Z. Instr. 24, 350. 1904 und die Kataloge der Galvanometerfabriken.

Die vorteilhafteste Aufstellung für Tageslicht ist die umstehend gezeichnete (Fig. 365), wo Galvanometer und Fernrohr auf Wandkonsolen stehend gedacht sind.

Für Abendbeleuchtung ist ein aus Nickelblech (oder aus Pappe, die mit Stanniol oder Nickelfolie beklebt ist) gebogener horizontaler parabolischer Zylinderreflektor, der mit zwei Löchern zum Durchtritt des Lampenglases versehen ist, zweckmäßig. Sehr bequem ist die Verwendung von langen Glühlampen[1]). Man richtet den Reflektor so, daß die Skala möglichst gleichförmig beleuchtet ist, und schützt das Auge gegen das Nebenlicht durch Schirme von dünner, dunkler Pappe, die an das Fernrohr gehängt werden[2]).

Die Entfernung, aus welcher man beobachtet, hängt wesentlich von der Vergrößerung des Fernrohrs ab; 1—2 m sind am gebräuchlichsten. Die Vergrößerung des Skalenausschlages durch Vergrößerung der Distanz bietet nur scheinbar einen Vorteil; denn jeder Skalenteil erscheint entsprechend verkleinert, und man kann sie durch eine entsprechend feinere Teilung der Skala ersetzen; außerdem ist zu beachten, daß die Lichtstärke dem Quadrate der Distanz umgekehrt proportional ist.

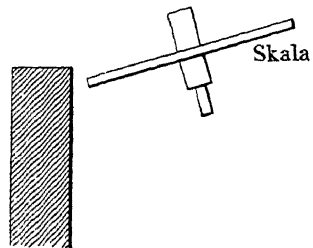



Fig. 365. Galvanometeraufstellung für Tageslicht

Die Größe des Ausschlagwinkels ist bei kleinen Ausschlägen, bis etwa 70 mm für 1 m Skalenabstand, d. h. 4°, auf 0,1% genau gleich

$$\alpha = \; _{2A}$$

wo e der Skalenausschlag, A der Abstand. Die zulässige Vergrößerung wird durch die störenden Umstände (Erschütterungen, magnetische Störungen) bedingt (s. o.).

[1]) Es genügt oft, Stanniol direkt auf das Lampenglas zu kleben. Im Handel sind „Nähmaschinenlampen“ mit Reflektor ausgestattet für 6 RM. erhältlich. Sie reichen meist aus.

[2]) Näheres über Skalenbeleuchtung und Ablesungsmethoden bei Hausrath, l. c. Skala mit hellen Strichen auf dunklem Grunde bei Martens, Z. Instr. 17, 298. 1897. Vgl. auch Kap. Optik.

Auf die Güte des Spiegels kommt sehr viel an, namentlich bei stärkeren Vergrößerungen; von den Galvanometerfabriken erhält man gute und sehr dünne Spiegel[1]). Beim Befestigen derselben sei man vorsichtig, damit sie nicht durch einseitigen Druck verbogen werden. Das vielfach übliche Ankleben der Magnete auf der Rückseite verdirbt sie oft; am besten werden sie in einer leichten Fassung, eventuell aus Papier, an drei Punkten druckfrei festgehalten. Spiegel aus etwas stärkerem Glase bedürfen keiner derartigen Vorsicht.

Will man Mikroskopdeckgläschen verwenden, so nehme man kleine Stücke von höchstens 5 mm Seite und suche vor oder nach dem Versilbern aus einer großen Zahl die besten aus. Das Aussuchen vor dem Versilbern geschieht am einfachsten dadurch, daß man die Gläschen auf eine Unterlage legt und einen scharfbegrenzten Gegenstand (Fensterkreuz, schwarze Gaze aus Pauspapier) sich unter fast streifendem Lichteintritt darin spiegeln läßt. Das Auge befindet sich hierbei etwa 25 cm von dem Gläschen entfernt. Man kann ferner das Gläschen auf eine optisch plane Fläche (z. B. die eines Prismas) legen und eine Natriumflamme sich darin spiegeln lassen. Die Interferenzstreifen müssen möglichst parallel und ohne Symmetriezentrum verlaufen.

Soll das Galvanometer in Nullmethoden nur als Galvanoskop benutzt werden, so genügt häufig eine einfachere Einrichtung ohne Fernrohr. Man visiert mit bloßem Auge aus einer Entfernung von etwa 1 m im Spiegel irgendeinen begrenzten hellen Gegenstand (z. B. Glühlampenfaden) und legt die Sehrichtung durch irgendeine einfache Zielvorrichtung (Diopter) fest. Bei Ausschlägen verschiebt sich das Bild des Gegenstandes.

Häufig ist es erwünscht, daß die Ausschläge nach links und rechts symmetrisch sind. Man muß zu diesem Zweck Gehänge, Spulen und Spiegel so lange gegeneinander drehen, bis dies erreicht ist. Zur Herstellung kleiner, aber konstanter Stromstärken im Galvanometer dient die nebenstehend skizzierte Schaltung, welche gleichzeitig zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers, wie zur Ermittlung des Wertes der Ausschläge in Ampère und Volt dienen kann. Der Akkumulator A, dessen E.K. π bestimmt worden ist, ist durch einen 1000-Ohm-Rheostaten (R_1) geschlossen, die Enden des Widerstandes a sind wieder durch einen 1000-Ohm-Rheostaten (R_2) geschlossen; von den Enden des Widerstandes b dieses Rheostaten führen Drähte zum Kommutator k und von dort zum Galvanometer (Fig. 366). Wenn der Widerstand des Galvanometers mit W bezeichnet wird und b klein gegen W, a klein gegen 1000 ist, so fließt durch das Galvano-

[1]) W. VOLKMANN, Physikal. Z. 12, 76. 1911.

meter ein Strom von $\frac{\pi \cdot a \cdot b}{1000\,000\, w}$ Ampere und es herrscht an den Enden des Galvanometerwiderstandes eine Potentialdifferenz von $\pi a b\, 10^{-6}$ Volt.

Statt des Akkumulators kann ein Normalelement von genügender Größe genommen werden (vgl. Kap. 15); man braucht dann nicht die Spannung zu kontrollieren.

Das Versilbern von Galvanometerspiegeln erfolgt nach der bereits auf S. 184 gegebenen Vorschrift für Spiegel, welche von der Metallseite aus zu benutzen sind[1]).

Direkt zeigende Strom- und Spannungsmesser mit Zeigerablesung und Einteilung in Ampere resp. Volt werden jetzt in so vielen brauchbaren Ausführungen in den Handel gebracht, daß eine Beschreibung unterbleiben kann. Für unsere Zwecke kommen in erster Linie die billigeren, aber weniger konstanten Instrumente nach dem System Carpentier[2]) (bewegliche Magnetnadel im Felde eines Magneten) und die empfindlicheren konstanten, aber teuereren[3]) Instrumente mit beweglicher Spule im magnetischen Felde in Betracht. Letztere erreichen eine Maximalempfindlichkeit von etwa $20\sqrt{w}$ mm pro Milliampere resp. $\frac{20}{\sqrt{w}}$ mm pro Millivolt, wenn die Spule zwischen Spitzen schwingt; bei am Faden aufgehängter Spule erreicht die Empfindlichkeit etwa $200\sqrt{w}$ mm pro Milliampere, bei Instrumenten mit an einer Spitze hängender Spule etwa die Hälfte davon. Es ist zu beachten, daß alle diese Instrumente zunächst nur Strommesser für den durch das Instrument gehenden

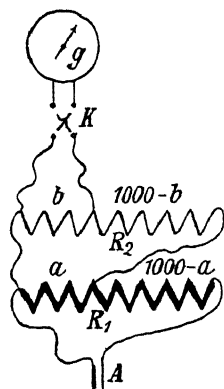



Fig. 366. Reduktion der Stromstärke im Galvanometer

1) Näheres bei E. v. Angerer, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. I, 370 (Leipzig, Akad. Verlagsges. 1926).

2) Bekannte Firmen für Zeigerinstrumente in feiner und grober Bauart und auch für Galvanometer sind Siemens u. Halske, Berlin, Siemensstadt; Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.; „Nadir", (Kadelbach u. Randhagen), Berlin; Deutsche Land- u. Seekabelwerke, Köln-Nippes; Abrahamsohn, Berlin; Edelmann, München; Dr. Guggenheimer, Nürnberg; ferner im Auslande Weston Co. in Newark; Cambridge Scientif. Instr. Co.; Leeds and Northrup. Ein billiges und recht brauchbares Instrument ist das in Radiogeschäften erhältliche „Mavometer" von Gossen in Erlangen.

3) Man spart die Hälfte des Preises, wenn man ungeeichte, mit willkürlicher Skala versehene Instrumente bezieht und sie selbst eicht. (Siehe Kapitel „Elektromotorische Kraft".)

Strom sind, und daß die Skala der Spannungsmesser nach dem Produkt Stromstärke × Instrumentenwiderstand geteilt ist und mithin den Spannungsabfall zwischen den Klemmen des Instruments anzeigt. Ist der Widerstand des Instrumentes bekannt, so kann es sowohl als Strom- wie als Spannungsmesser benutzt werden. Sehr bequem ist es daher, wenn man durch Vorschalten von Widerstand den Widerstand des Instrumentes auf einen runden Wert bringt, wie das häufig schon vom Fabrikanten gemacht wird. Durch Vorschalten von Widerstand wird die Skala eines Strommessers natürlich nicht geändert, die eines Spannungsmessers dagegen wohl. Dadurch, daß man von dem zu messenden Strom nur einen bekannten Bruchteil in das Instrument abzweigt, kann es auch zur Messung stärkerer Ströme geeignet gemacht werden (s. w. u.). Bei der Benutzung der Spannungsmesser zur Ermittlung der E. K. von Elementen darf nicht vergessen werden, daß die Angaben nur dann richtig sind, wenn der Widerstand des Elementes neben dem des Instrumentes verschwindet und wenn das Element durch die Stromentnahme nicht polarisiert wird. Aus beiden Gründen werden Instrumente, die vorwiegend zur Ermittlung E. K. von Elementen bestimmt sind, mit großem Widerstand gebaut.

Instrumente von geringerer Empfindlichkeit baut man vielfach mit feststehender Spule und Weicheisenkern, der durch den Strom in die Spule hineingezogen wird. Ihr Ausschlag ist nicht proportional der Stromstärke, doch sind sie auch für Wechselstrom verwendbar. Dies gilt auch von den Hitzdrahtinstrumenten, deren Ausschlag durch die von der Stromwärme verursachte und durch mechanische Übersetzung vergrößerte Ausbiegung eines Drahtstückes bewirkt wird. Bei diesen wächst der Ausschlag natürlich nach dem Quadrat der Stromstärke.

Das Amperemanometer[1]) ist ein Voltameter, das durch die Entwicklungs- resp. Entweichungsgeschwindigkeit von Knallgas mit Hilfe empirischer Eichung Stromstärken zu ermitteln gestattet (s. Kap. 18).

Das THOMSONsche Quadrantenelektrometer[2]). Die Aufstellung dieses für statische Messung der Spannung bestimmten Instrumentes ist der des Galvanometers ganz ähnlich, und es kann wie dieses mit Hohlspiegel oder Linse objektiv, oder mit dem Fernrohr subjektiv abgelesen werden. Man hat Sorge zu tragen, daß die Nadel symmetrisch zu den Quadranten steht, so daß rechte und linke Ausschläge beim Kommutieren gleich werden.

---

[1]) BREDIG u. HAHN, Z. Elektrochem. 7, 259. 1901; JOB, ebenda, S. 421.

[2]) Über Ausführungsformen vgl. u. a. HALLWACHS, Wied. Ann. 29, 1. 1886; ELSTER u. GEITEL, daselbst 64, 680. 1898; DOLEZALEK, Wied. Ann. Beibl. 1901, 453. Über Potentialverstärker HALLWACHS, Wied. Ann. 29, 300. 1886.

Die Schaltung erfolgt gewöhnlich so, daß der Nadel das zu messende Potential zugeführt wird, während die Quadranten übers Kreuz gleich stark positiv und negativ geladen sind (Fig. 367). In der Figur bedeuten Q_1 und Q_2 die beiden Quadrantenpaare, N die Nadel, X die zu messende elektromotorische Kraft, B die Batterie, deren Mitte sowie X mit der Erde E (Gas- oder Wasserleitung) verbunden sind. Die Ladung erfolgt am besten durch eine galvanische Batterie von 50—100 oder mehr Elementen[1]).

Über eine recht kräftige trockene Säule siehe NERNST-DOLEZALEK[2]).

Fig. 367.
Quadrantelektrometer

Verwendet man statt der Quadrantenschachtel eine Binantenschachtel, d. h. teilt man die Schachtel nur in zwei Hälften, und gibt man der Schachtel wie der „Nadel" statt der ebenen Form die einer Kugelschale, um die Schachtel sehr eng machen zu können, so erhält man ein sehr bequemes und brauchbares Instrument von hoher Empfindlichkeit[3]), das **Binantelektrometer**. Es gestattet bei Benutzung eines Mikroskops Ablesung bis auf 1 Millivolt und eignet sich auch für Messung von Wechselströmen, unabhängig von deren Frequenz.

Die Empfindlichkeit des Quadrantenelektrometers beträgt gewöhnlich 0,01 Volt und kann auf 0,0001 Volt gesteigert werden. Für die Zwecke der physikalischen Chemie kann es fast immer durch das Galvanometer oder das LIPPMANNsche Elektrometer ersetzt werden, hat aber diesen gegenüber den Vorzug einer sehr kleinen Kapazität und eines praktisch unendlich kleinen dauernden Stromverbrauches.

Isolation. Bei Gebrauch des Quadrantenelektrometers ist vorzügliche Isolation Hauptbedingung. Als Isoliermaterial kommen in Betracht Paraffin, geschmolzener Quarz, natürlicher Bernstein, Kolophonium mit etwa 3 bis 5% Paraffin (HOCHHEIM). Dieses Gemisch ist dem reinen Kolophonium wegen besserer mechanischer Eigenschaften, dem Paraffin wegen geringerer Oberflächenleitfähigkeit (wohl wegen der Glätte der Fläche) vorzuziehen[4]).

---

[1]) Bei Aufladung mittels einer Influenzmaschine kann zur Regulierung ein von GRAY, Ann. Physik (4) 15, 602. 1904 angegebener automatischer Regulator dienen.

[2]) Z. Elektrochem. 3, 1. 1897.

[3]) F. DOLEZALEK, Z. Elektrochem. 12, 611. 1906; Verh. Dtsch. physikal. Ges. 3, 18. 1901; Z. Instr. 21, 345. 1901.

[4]) Näheres über elektrochemische Isolierstoffe bei H. STÄGER, Koll. Z. 46, 60. 1928.

Mangelhafte Isolation elektrischer Meßanordnungen kann entweder zwischen einzelnen Teilen des Apparates bestehen, die dem Schaltschema zufolge voneinander getrennt sein sollen. Es kann auch ein in der Nähe laufendes Leitungskabel oder eine auf dem Tisch befestigte Anschlußdose Gelegenheit zu „Kriechströmen" geben, die über die Oberfläche des Tisches hin — besonders wenn er feucht ist oder gelegentlich mit Salzlösungen in Berührung gekommen war — den ganzen Apparat oder einzelne Teile erreichen können. Da solche Oberflächenwiderstände von der Größenordnung 10^6 Ohm oder noch kleiner sein können, so genügt bereits ein Volt, um Ströme von 10^{-6} Ampere, die von jedem Spiegelgalvanometer angezeigt werden, zu verursachen. Jene äußeren Störungen sind die gefährlichsten, da die Meßspannungen zwischen den Apparatteilen klein sind. Es muß also vor allem die Gesamtapparatur durch Zwischenschaltung von guten Isolatoren überall gegen Einwirkung äußerer Spannungen geschützt werden. Andererseits aber können auch statische Ladungen auftreten — durch Berühren oder durch Luftelektrizität — die Spannungsdifferenzen zwischen den Apparatteilen verursachen und bei Schließung der Meßleitung Ausschläge geben. Solche sind nur durch dauernde leitende Verbindungen zu beseitigen, indem man die Außenseiten der Apparatteile sämtlich an die Wasserleitung anschließt oder alle auf einen seinerseits gut isolierten Metallschirm setzt, der mit der Erde leitend verbunden ist.

Da diese verschiedenen Störungsursachen einander entgegenwirken können, muß man die günstigste Aufstellung in jedem Falle ausprobieren. Anordnungen für Gleichstrom verhalten sich anders als solche für Wechselstrom.

Kapillarelektrometer. Das für unsere Zwecke geeignetste Instrument ist das von Lippmann, namentlich in seinen einfacheren Gestalten. Es ist klein, wenig empfindlich gegen Erschütterungen, völlig indifferent gegen magnetische und in hohem Maße gegen elektrische Störungen. Seine ziemlich bedeutende Kapazität ist für elektrochemische Zwecke meist kein Hindernis.

Das Elektrometer beruht auf der Tatsache, daß die Oberflächenspannung des mit einem Elektrolyt (verdünnte Schwefelsäure) in Berührung stehenden Quecksilbers sich ändert, wenn der Potentialunterschied an der Berührungsstelle geändert wird. Der Potentialunterschied ändert sich aber, wenn die Konzentration des Merkuroions an der Berührungsstelle etwa durch eine zugeführte Elektrizitätsmenge geändert wird. Das Elektrometer besteht aus zwei Quecksilbermassen, zwischen denen sich Schwefelsäure befindet. Die eine Masse berührt die Säure in einer ausgedehnten Fläche, die andere in einer sehr kleinen; wird nun ein Potentialunterschied zwischen beide ge-

bracht, so steht die prozentische Konzentrationsänderung des Merkuroions an den beiden Elektroden im umgekehrten Verhältnis der beiden Elektrodenflächen, d. h. es ändert sich fast ausschließlich der Zustand an der kleinen Elektrode[1]). Ist diese so angeordnet, daß sie unter dem Einfluß der Oberflächenspannung eine bestimmte Gewichtslage einnimmt, so muß infolge der Einschaltung des Potentialunterschiedes diese Gleichgewichtslage geändert werden, und es erfolgt eine Bewegung des Quecksilbers, welche als Maß des eingeschalteten Potentialunterschiedes dient.

Fig. 368.
Kapillarelektrometer

Die Ausschläge, die man so erhält, können innerhalb enger Grenzen (höchstens 0,01 Volt Potentialdifferenz) der angelegten Potentialdifferenz proportional gesetzt werden. Das Quecksilber der kleinen Elektrode darf erheblich nur kathodisch polarisiert werden; muß also mit dem negativen oder Zinkpol der Elemente verbunden werden, auch darf die Polarisation höchstens bis 1 Volt gehen. Vorübergehende anodische Polarisation ist nur zu einigen Hundertsteln Volt statthaft, da sonst das Quecksilber unrein und der Meniskus unbeweglich wird. Ist dies durch ein Versehen geschehen, so muß die Oberfläche erneuert werden, was bei der geschlossenen Form (s. u.) sehr einfach durch Umgießen geschieht. Zu starke kathodische Polarisation läßt Wasserstoffblasen auftreten, die auf gleiche Weise entfernt werden.

Wird das Elektrometer längere Zeit nicht gebraucht, so verbindet man die kleine Quecksilberfläche während dieser Zeit mit dem negativen Pol, die große mit dem positiven Pol eines Elementes von höchstens 1 Volt, z. B. WESTON-Normalelement. Vor dem Gebrauch wird das Instrument einige Zeit in sich geschlossen. Dieselbe zeitweilige Behandlung ist auch während eines längeren Gebrauches zu empfehlen.

Von den verschiedenen im Laufe der Zeit erprobten Formen ist die der Fig. 368 (LUTHER) besonders zu empfehlen. Die Form des Gefäßes bedarf kaum einer Erklärung; es wird mit reinem Quecksilber und ausgekochter,

---

[1]) Eine Quecksilber-Schwefelsäureelektrode zeigt zudem merklich unipolare Polarisation: ein schwacher positiver Strom kann vom Quecksilber zur Schwefelsäure unter Bildung von Hg_2SO_4 viel leichter durchtreten als in der umgekehrten Richtung (unter Reduktion des Merkuroions).

reiner Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit (etwa doppeltnormal) gefüllt, nach dem Füllen ausgepumpt und zugeschmolzen. Die Zuleitungsdrähte aus Platin werden mit Glasschutzrohr versehen und außen an dünnen Kupferdraht angelötet (*a*). Zweckmäßig ist es, die Schutzröhren (*a*, *a*) in der S. 173 angegebenen Weise mit Kitt zu füllen. Diese Form kann in jeder Lage aufbewahrt werden, ist geschützt vor Verunreinigung und Verlust und infolgedessen zuverlässig und von konstanter Empfindlichkeit. Veränderung der Quecksilberhöhe in der Kapillaren wird mittels Übergießen durch das Rohr *b* bewirkt[1]).

Die Kapillare soll wenigstens 0,3 mm weit und nicht sehr dickwandig sein. Der Reibungswiderstand setzt die Einstellungsgeschwindigkeit herab und wächst antibat der vierten Potenz des Durchmessers.

Diese Instrumente sind fast ohne Kosten herstellbar, sind in wenigen Minuten aufgestellt und gewähren eine Empfindlichkeit von 0,001 bis 0,0001 Volt. Sie dienen nicht als eigentliche Meßinstrumente, außer in Ausnahmefällen, sondern als Nullinstrumente für das Kompensationsverfahren.

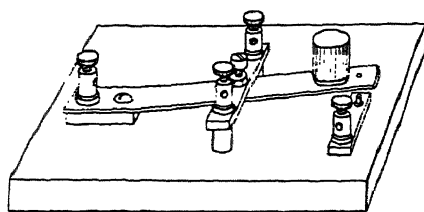



Fig. 369.
Taster mit Kurzschlußbrücke

Da das Kapillarelektrometer nur dann dauernd imstande bleibt, wenn es stets außer im Augenblick der Messung in sich geschlossen ist, so gehört zu jedem derartigen Instrument ein entsprechender Schlüssel, der in Fig. 369 dargestellt ist. Ein leicht federnder Messingstreifen ist mit einem isolierenden Knopf versehen und verbindet beim Niederdrücken die linke Klemmschraube mit der rechten. In der Ruhelage drückt er nach oben gegen einen übergreifenden Messingstreifen, an dem sich zwei Klemmschrauben befinden, so daß während der Ruhe diese mit der linken verbunden ist und erst kurz vor der Berührung mit der rechten abgetrennt wird. Die beiden Quecksilbermengen des Kapillarelektrometers sind mit der linken resp. mittleren Klemmschraube verbunden. Die anzulegende E. K. wird zu einer der mittleren und der rechten Klemmschraube geführt. Da Messing sich im Laboratorium mit einer sehr schlecht leitenden Schicht überzieht, so sind die Kontaktstellen häufig mit Schmirgelleinen abzuputzen. Am besten versieht man sie mit Platinstückchen[2]).

---

[1]) Diese Instrumente sind gebrauchsfertig zu beziehen. Ihr innerer Widerstand pflegt in der Größenordnung von 10^3 bis 10^4 Ohm zu liegen.

[2]) Diese Taster werden von den Fabrikanten der Kapillarelektrometer R. Götze, F. Köhler, F. Hugershoff in Leipzig, sowie von anderen Firmen geliefert.

Bei gewissen Messungen muß das Elektrometer längere Zeit mit der zu messenden E. K. verbunden bleiben. Man bedient sich dann der S. 483, Fig. 353 abgebildeten Quecksilberwippe, indem man etwa die Näpfchen 2 und 3 mit dem Elektrometer, die Näpfchen 1 und 3 mit der zu messenden E. K. verbindet.

Sehr wesentlich für das gute Funktionieren des Elektrometers ist — abgesehen von guter Isolation des ganzen Stromkreises — die Reinheit des Glases und Quecksilbers.

Das Elektrometer und das Mikroskop werden so befestigt, daß das erste eine kleine vertikale, das letztere eine Bewegung in seiner Längsrichtung gestattet und die Kapillare durch die Mitte des Gesichtsfeldes geht. Eine erprobte Form des Statives zeigt Fig. 370. Vorteilhaft ist eine kleine Triebvorrichtung für die Verschiebung des Mikroskops längs seiner Achse. Das Mikroskop muß mit sauberer Okularteilung von 0,2 oder 0,1 mm Intervall versehen sein, deren Striche einhalb bis drei Viertel des Gesichtsfelddurchmessers lang sind, und mindestens dreißigfach vergrößern, bei sehr weiten Kapillarröhren stärker. Man verwende nicht die ganz billigen Instrumente[1]). Schrägstellung der Stativachse in der gemeinsamen Ebene von Stativ- und Mikroskopachse, so daß die Sehrichtung schräg nach unten geht, macht die Beobachtung sehr viel bequemer.

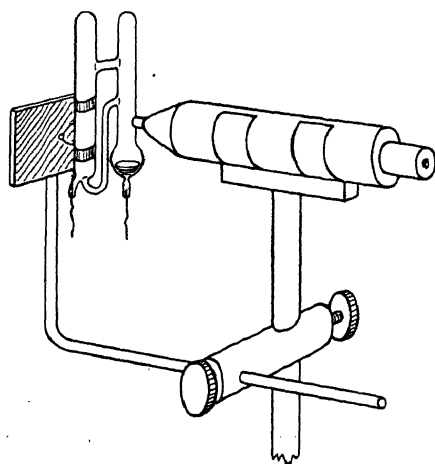



Fig. 370.
Elektrometer mit Mikroskop

Ein allseitig beweglicher Spiegel wirft das Licht durch das Elektrometer in das Mikroskop und gewährt eine scharfe Ablesung.

An Stelle des Spiegels kann natürlich irgendeine kleine Lampe dienen; sehr bequem sind Glühlämpchen. Zwischen Kapillare und Spiegel resp. Lampe bringt man ein Scheibchen Pauspapier oder Mattglas, wodurch die störenden Reflexe vermieden werden. Das Bild der Quecksilberkuppe wird ferner sehr verbessert, wenn man auf die dem Mikroskop zugewendete Seite der Kapillare mittels Kanadabalsam ein Stückchen Mikroskopdeckglas klebt. Dies ist bei etwas stärkeren Vergrößerungen unerläßlich, und es ist im

[1] Ein brauchbares Mikroskop dieser Art mit Stativ kostet etwa 50 RM.

allgemeinen besser, größere Empfindlichkeit durch stärkere Vergrößerung als durch enge Kapillare zu erzielen, da mit Verengung der Kapillare auch die Anforderungen an die Reinheit des Quecksilbers und des Glases steigen und infolge der Reibungsvergrößerung die Einstellung vergrößert wird[1]).

Die empfindlichste von allen Formen des LIPPMANNschen Elektrometers ist die ursprünglich vom Erfinder angegebene mit kegelförmiger Kapillare. Dieses Instrument wird nur selten gebraucht[2]).

Wattmeter. Amperemeter und Galvanometer im Hauptschluß mit dem Stromverbraucher geben die Stromstärke an, legt man sie parallel zu ihm in den Nebenschluß, und haben sie hinlänglich großen Widerstand, so messen sie den Spannungsabfall (s. o.). Will man beide Größen zugleich messen, so kann man, statt ein Amperemeter und ein Voltmeter getrennt zu verwenden, beide Instrumente zu einem kombinieren und erhält dadurch ein die Leistung, d. h. das Produkt Volt × Ampere = Watt anzeigendes Gerät, das Wattmeter. In einem solchen durchfließt der Strom eine Drahtspule geringen Widerstandes in Serienschaltung mit dem Stromverbraucher und in Voltmeterschaltung zu diesem eine zweite von hohem Widerstande, die zur ersten so gelagert ist, daß zwischen beiden eine elektrodynamische Wirkung auftritt, die sich in einer Drehung der mit dem Zeiger verbundenen Spannungsspule zur Geltung bringt. Diese Drehung ist proportional den Stromstärken beider Zweige, somit nach dem Prinzip der Voltmeterschaltung auch dem Produkt der Stromstärke im Hauptzweig und des Spannungsabfalles: demnach ist sie proportional der Wattleistung, welche an eine sprechend geteilter Skala direkt abzulesen ist. Da natürlich der Widerstand des Voltspulenzweiges auch proportional zur Geltung kommt, so kann man den Meßbereich durch Vorlegen passender, durch Stöpsel einzuschaltender Widerstände zur Voltspule variieren. Die Instrumente können auch für Wechselstrom eingerichtet werden.

Registrierende Instrumente. Für die bequeme Verfolgung von Strom- und Spannungsänderungen eignen sich Instrumente, die, im übrigen nach den üblichen Prinzipien gebaut, noch eine Einrichtung haben, welche den Ausschlag des Zeigers entweder dauernd als Kurve oder in Intervallen als

---

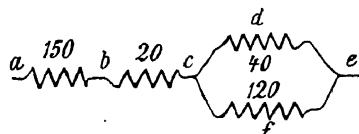
[1]) Die käuflichen Instrumente sind meist mit allen hier beschriebenen Hilfsteilen ausgerüstet. Nicht selten werden sie unnötig kompliziert gebaut. Man bevorzuge einfache aber solid gebaute Stative mit zuverlässigen Führungen.

[2]) Man findet Angaben über seine Konstruktion bei OSTWALD, Elektrochemie, S. 1020; GOODWIN, Z. physikal. Ch. 23, 590. 1894; ZEHNDER, Z. Instr. 30, 274. 1910 und in der zusammenfassenden Darstellung von S. GARTEN in TIGERSTEDTS Physiolog. Methodik. Bd. II, 3. Abt. Leipzig 1908.

Punktreihe auf einem durch Uhrwerk mit einstellbarer Geschwindigkeit bewegten Papierstreifen aufzeichnen, so daß man bei Kenntnis der Abszisseneinheit (cm/sec) und Ordinateneinheit (Ampere resp. Volt) sofort den Gesamtverlauf ersehen und dann auch die Kurve planimetrisch ausmitteln kann. Bei sehr schnellen Veränderungen, also etwa bei Wechselstrom und geringen wirksamen Stromstärken, muß das Zeigerinstrument durch ein Spiegelinstrument ersetzt werden; dann erfolgt die Registrierung photographisch auf bewegtem, lichtempfindlichem Papier (wie etwa bei der Registrierung des Saitengalvanometerausschlages, S. 490). Solche Instrumente werden nach verschiedenen speziellen Prinzipien gebaut; auf nähere Beschreibung kann verzichtet werden, da die genaue Gebrauchsanweisung beigefügt zu werden pflegt[1]).

Stromverzweigungen. Bei der Schaltung von Widerständen merke man sich folgende Regeln: Bei Hintereinanderschaltung addieren sich die Widerstände unabhängig von der Reihenfolge, bei Nebeneinanderschaltung die reziproken Widerstände, d. i. die Leitfähigkeiten.

Fig. 371. Stromverzweigung

Ist an den Enden einer Reihe hintereinandergeschalteter Widerstände eine Potentialdifferenz vorhanden, so verteilt sich der Spannungsabfall auf die einzelnen Widerstände nach Maßgabe der Größe der letzteren. Fließt durch parallel geschaltete Widerstände ein Strom, so verteilt sich die Stromstärke im Verhältnis der Leitfähigkeit der Zweige.

Beispiel: 1. In Fig. 371 sei

$$\begin{aligned} ab &= 150 \text{ Ohm} \\ bc &= 20 \quad ,, \\ cde &= 40 \quad ,, \\ cfe &= 120 \quad ,, \end{aligned}$$

An den Enden a und e sei eine Potentialdifferenz von 2 Volt angelegt.

Die Leitfähigkeit des Stückes ce ist $\left(\frac{1}{40} + \frac{1}{120}\right) \frac{1}{\text{Ohm}} = \frac{1}{30} \frac{1}{\text{Ohm}}$, der Widerstand mithin 30 Ohm. Der Gesamtwiderstand ae ist folglich

[1]) In Deutschland sind viel gebräuchlich der Oszillograph von Siemens & Halske, Berlin, und der dem Saitengalvanometer verwandte Saitenoszillograph von Edelmann, München. Näheres über die Theorie und Praxis bei Orlich, Aufnahme und Analyse von Wechselstromkurven (Braunschweig, bei Vieweg); ferner bei W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik (Leipzig, J. A. Barth), und O. Werner, Empfindliche Galvanometer (Leipzig, de Gruyter).

200 Ohm. Zwischen a und b ist eine Potentialdifferenz von $\frac{2}{200} \cdot 150$ Volt; zwischen b und c von $\frac{2}{200} \cdot 20$ Volt; zwischen c und e von $\frac{2}{200} \cdot 30$ Volt vorhanden. Die Gesamtstromstärke ist $\frac{2}{200} = 0{,}01$ Ampere. Durch fließt $0{,}01 \cdot \frac{\frac{1}{40}}{\frac{1}{30}}$ Ampere = 0,0075 Ampere, durch c/e fließen $0{,}01 \cdot \frac{\frac{1}{120}}{\frac{1}{30}}$ Ampere = 0,0025 Ampere.

Die Kombination von Vor- und Nebenschaltung ist für Regulierungszwecke oft sehr nützlich.

2. Ein DANIELL-Element von der E. K. 1,1 Volt und dem Widerstande von 12 Ohm sei durch einen Widerstand von 10 Ohm geschlossen. Dann ist die Stromstärke im ganzen Kreise $= \frac{1{,}1}{10 + 12} = 0{,}05$ Ampere. Der Spannungsabfall längs des Widerstandes, d. h. die Potentialdifferenz an den Klemmen des Elements (Klemmenspannung) ist mithin 0,05 Ampere $\times$ 10 Ohm = 0,5 Volt. Sie hängt, wie ersichtlich, außer von der E. K. des Elements vom inneren und äußeren Widerstande ab.

Die WHEATSTONEsche Brücke. Für die meisten Widerstandsbestimmungen ist die von WHEATSTONE angegebene Verzweigung am zweckmäßigsten zu benutzen. Sie besteht aus vier Widerständen $abcd$, welche zu zwei Paaren nebeneinander in den Stromkreis geschaltet und quer durch ein Galvanometer G verbunden sind. Besteht das Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$, so ist das Galvanometer stromlos. Kennt man also das Widerstandsverhältnis von zwei benachbarten Zweigen und den Widerstand eines der übrigen, so kann man den Widerstand des vierten Zweiges berechnen. Da gleichzeitig $\frac{a}{c} = \frac{b}{d}$ ist, so können in der WHEATSTONEschen Kombination das Galvanometer und das Element ihre Plätze vertauschen[1]).

Die allgemeine Gleichung der WHEATSTONEschen Brücke für beliebige Stromstärken ergibt sich aus den KIRCHHOFFschen Gesetzen der Stromverteilung. Bezeichnen wir mit E die an den Verzweigungsstellen (Fig. 372) liegende Spannungsdifferenz[2]), mit w den Widerstand des Galvano-

[1]) Es gibt jedoch besondere Fälle, in denen die eine dieser beiden möglichen Anordnungen vorzuziehen ist.

[2]) Diese ist der Klemmenspannung der Stromquelle nahezu, jedoch nicht völlig gleich, weil sie den Widerstand von Stromquelle und Zuleitung bis zu den Verzweigungsstellen nicht berücksichtigt.

meters, mit a, b, c, d die Widerstände der vier Zweige, endlich mit i die Stromstärke im Galvanometer, so gilt stets

$$i = E \cdot \frac{}{a b (c + d) + c d (a + b) + w \qquad \cdot b)(c + d)}$$

Hiernach läßt sich stets berechnen, welche Größe und Anordnung den vier einzelnen Widerständen jeweils zu geben ist, um i bei gegebenem Werte von E möglichst groß zu machen, ebenso, wie groß i wird, wenn bei gegebenen Werten von E und $a:b$ der Quotient $c:d$ um einen bestimmten Bruchteil von jenem abweicht, d. h. die Einstellung von der der Kompensation in bekannter Weise abweicht.

Die Rechnung braucht genau nur für den Zähler geführt zu werden, für den Nenner genügen rohe Näherungswerte: er darf für Empfindlichkeitsberechnungen meist als konstant betrachtet werden.

Fig. 372.

Man merke sich die in Fig. 373 und 374

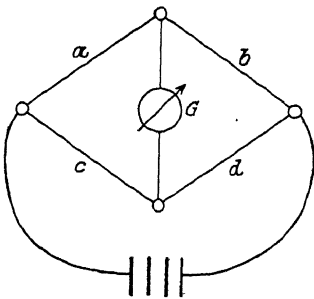
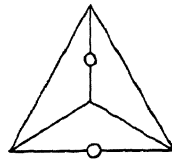
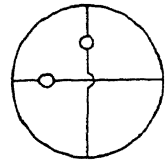



Fig. 373. Fig. 374.
Schema der WHEATSTONEanordnung

abgebildeten Schemata der WHEATSTONEschen Kombination, in denen das Galvanometer und das Element durch kleine Kreise gekennzeichnet sind. Man merke sich ferner, daß jeder der vier Widerstände an einem Ende an das Galvanometer, an dem anderen an das Element angeschlossen ist.

In den Zweig, welcher die Batterie (LECLANCHÉ-Element oder Akkumulator) enthält, ist ein einfacher, federnder Kontakt (Fig. 348) eingeschaltet, durch den der Strom stets nur den Augenblick geschlossen ist, während dessen man das Galvanometer beobachtet, ferner bei kleinen Widerständen ein passender Vorschaltwiderstand, um das übermäßige Erhitzen der Widerstände zu vermeiden. Kennt man den zu messenden Widerstand noch nicht annähernd, so daß die Brücke anfangs möglicherweise sehr falsch steht, so ist durch einen vor das Galvanometer geschalteten Widerstand dieses zunächst unempfindlich zu machen. Nachdem die annähernde Einstellung gefunden ist, entfernt man den Widerstand und führt die Messung bei voller Galvanometerempfindlichkeit zu Ende.

Der Selbstinduktion wegen empfiehlt sich eine Schaltung mittels des thermoelektrischen Schlüssels (Kap. 19).

Die Verbindungen zwischen den verschiedenen Widerständen der Brücke müssen möglichst widerstandsfrei sein[1]), dagegen beeinflußt ein schlechter Kontakt der Galvanometer- wie der Batteriedrähte nur die Empfindlichkeit, nicht die Richtigkeit der Einstellung. Man macht davon Gebrauch, wenn man aus irgendeinem Grunde Schleifkontakte anwenden muß: solche sind, wenn möglich, an das Ende der Galvanometer- oder Batterieleitung zu legen, nicht an die Verbindungen der Widerstände unter sich. Über Kontakte s. S. 477 ff.

Praktisch führt man die WHEATSTONEsche Brücke in mancherlei Gestalt aus. Für allgemeine Zwecke, Herstellung von Drahtwiderständen u. dgl., ordnet man an der Stelle von *a* und *c* (Fig. 372) auswechselbare Widerstände von 1, 10 und 100 Ohm an; in *b* kommt ein Widerstandssatz und in *d* der zu messende Widerstand. Man stöpselt den Widerstandssatz in *b* so, daß das Galvanometer stromlos ist. Durch Benutzung der möglichen Widerstandsverhältnisse 1, 10, 100, 0,1, 0,01 kann man den Bereich des Widerstandssatzes um das Hundertfache vergrößern oder verkleinern.

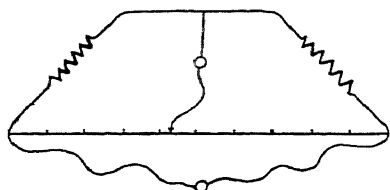



Fig. 375.
Meßdraht in der WHEATSTONEschaltung

Für unsere Zwecke stellt man sich ein bekanntes Widerstandsverhältnis am bequemsten mit Hilfe eines über eine Teilung gespannten Drahtes mit Schleifkontakt — des Meßdrahtes — her (Fig. 375). Auch hier macht man bei den Messungen die Widerstände zu beiden Seiten des Kontaktes gleich, benutzt also vorwiegend den Kontakt in der Nähe des Teilstriches 500 mm.

Meßdraht. Dieses auch zu anderen Zwecken häufig benutzte Instrument besteht aus einem möglichst gleichförmigen Draht, welcher über eine Skala gespannt ist. KOHLRAUSCH hat den Meßdraht schraubenförmig um einen Zylinder aus isolierendem Material gewickelt, um ihm eine für die Genauigkeit der Ablesung günstige größere Länge geben zu können, ohne den Apparat durch zu große Ausdehnung unhandlich zu machen[2]). Für die meisten

[1]) 1,5 bis 2 mm dicker Kupferdraht von insgesamt nicht über 1 m Länge genügt in den meisten Fällen.

[2]) Bei den käuflichen Geräten dieser Art läßt bisweilen der Gleitkontakt zu wünschen übrig. Wenig zuverlässig ist die Verwendung einer mit Nut versehenen Rolle, die durch den Meßdraht auf einer vergoldeten Achse verschoben wird. Solche Kontakte nutzen sich rasch ab. Auch die Zuführung des Stromes an den Enden der Walze durch Schleiffedern ist bedenklich. Eine zweckmäßig durchkonstruierte Form, die diese Nachteile vermeidet, liefert LUDW. K. HERRMANN, Leipzig, Seeburgstraße.

Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind als die Einstellungsfehler, reicht man indessen mit einem 100 cm langen, gerade ausgespannter Draht an Stelle der „Brückenwalze" von KOHLRAUSCH aus.

Die Herstellung des Meßdrahtes geschieht folgendermaßen:

Auf ein trockenes Brett von 110—120 cm Länge und 6—8 cm Breite wird ein hölzerner, in Millimeter geteilter Maßstab von 1 m Länge, wie solche überall käuflich sind, derart mittels versenkter Schrauben und untergelegter Ringe befestigt, daß er vom Brett um einige Millimeter absteht. Aus starkem Messingblech biegt man alsdann einen Schlitten, welcher den Maßstab so umfaßt, daß er über dessen ganze Länge frei gleiten kann. Der

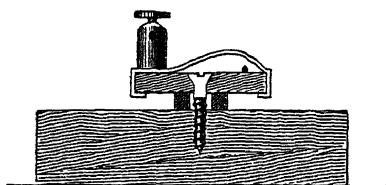



Fig. 376.
Meßlatte und Schlitten, Querschnitt

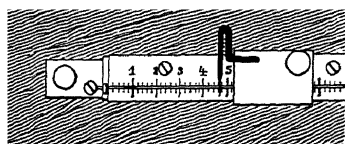



Fig. 377.
Schlitten von oben. Alte Form

Schlitten liegt oben nur an den Rändern an und wölbt sich dazwischen um einige Millimeter empor; seine Form ist in Fig. 376 gegeben, welche einen Querschnitt durch die Meßbrücke darstellt. Auf dem Schlitten wird eine Klemmschraube angebracht; außerdem trägt er den Kontakt, welcher aus einem starken Kupferdraht hergestellt wird, an dem ein Stückchen Platindraht von 0,5 mm Durchmesser angelötet ist, das man dort, wo es auf dem Meßdraht aufruht, flach klopft und messerartig zuschärft. Seine Form geht aus der Fig. 378 (Ansicht von oben) und Fig. 377 (Ansicht von der Seite) hervor; die mehrfache Biegung des Kupferdrahtes dient dazu, ihm die genügende Elastizität zu geben, damit er stets mit dem Meßdraht in Berührung bleibt, ohne denselben beim Bewegen des Schlittens durch zu starken Druck zu verletzen. Die Schneide muß so schmal sein, daß Ablesungen auf 0,1 mm möglich sind.

Fig. 378.
Meßschneide

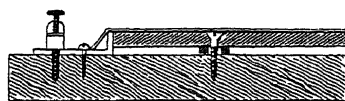



Fig. 379.
Meßdraht von

Den Meßdraht nimmt man zweckmäßig aus etwa 0,1—0,17 mm starkem iridiumhaltigem Platin oder „nichtrostendem" Stahl *V2 A* von KRUPP, in der Stärke von 0,2—0,25 mm. Die Kontaktschneide stellt man dann aus demselben Material oder aus Neusilber her, da Platin zu weich ist. Von den

neusilberähnlichen Legierungen kommt für den Draht Konstantan, wegen seiner relativ großen Luftbeständigkeit, in Betracht. Es hat den Vorzug, daß man auf 1 m leicht 100 Ohm erhalten kann.

Alle diese Materialien geben jedoch selbst bei symmetrischer Anordnung leicht Anlaß zu Thermokräften, die bei genauen Messungen recht merklich stören können. Geringer sind diese bei der von J. Piccard[1]) empfohlenen Legierung Gold—Nickel (14 Karat, Weißgold), am besten benutzt man aber Manganindraht, der zum Schutz gegen Rosten nach der in Kap. 6, S. 187 gegebenen Vorschrift leicht vergoldet ist. Die Kontaktschneide wählt man aus Gold—Platin (90%) und befestigt sie an einer Manganinblechfeder

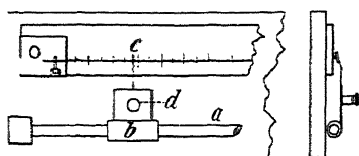
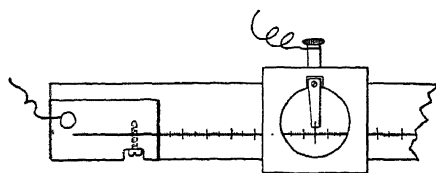



Fig. 380. Fig. 381.
Schlittenführung. Neue Formen

der Art, daß sie während der Verschiebungen jedesmal vom Draht abgehoben wird, was besonders zu empfehlen ist, wenn Thermoströme stören können. Diese Anordnung hat sich sehr gut bewährt.

Um den Draht anzubringen, befestigt man an den Enden des Maßstabes starke, im Winkel gebogene Messingstücke, welche dort genau anschließen, spannt den Draht darüber weg, die Teilung entlang, und befestigt ihn schließlich an den Messingstücken mit etwas Lot (vgl. den Längsschnitt Fig. 379). Man achte darauf, daß der Draht über, nicht neben der Teilung liegt.

Andere Ausführungsformen der Endbefestigung und des Kontaktschlittens sind in Fig. 380 und 381 abgebildet. Die Enden des Drahtes sind festgeklemmt. Der Kontakt kann bis zum Teilstrich 100 verschoben werden, was bei Fig. 377 nicht möglich ist. In Fig. 380 ist parallel zum Maßstab ein Messingrohr oder ein Glasrohr (*a*) angebracht, welche als Führung für die innen mit Tuch ausgeklebte Messinghülse (*b*) dienen. An dieser Messinghülse ist der Kontakt (*c*) angebracht, der durch das Gewicht der Klemmschraube (*d*) auf den Draht gedrückt wird. Diese Anordnung hat den Vorzug, daß der Schlitten verschoben werden kann, ohne daß der Kontakt auf dem Draht schleift.

[1]) J. Am. chem. Soc. 50, 406. 1928.

Verlängerter Meßdraht. Der Meßdraht gewinnt sehr an Handlichkeit, ohne wesentliche Einbuße der Verwendbarkeit, wenn man nur die ersten 60 cm des Drahtes ausspannt und die übrigen 40 cm aufspult[1]). Beim Kalibrieren solcher Meßdrähte beginnt man mit Bestimmung der Mitte (vgl. darüber S. 516ff.).

Um die Genauigkeit der Ablesung zu vergrößern, z. B. zehnmal so groß zu machen, schaltet man an den Meßdraht den neunfachen Widerstand desselben. 1 mm Verschiebung entspricht dann einer zehnmal so kleinen Änderung des Widerstandsverhältnisses. Je nach dem zu messenden Widerstandsverhältnis schaltet man rechts und links verschiedene Vielfache des Meßdrahtwiderstandes ein. Mit Fig. 382 (oben) kann man z. B. Widerstandsverhältnisse von $\frac{45}{55}$ bis $\frac{1}{2}$ messen; mit Fig. 382 (unten) Widerstandsverhältnisse von $\frac{1}{9}$ bis $\frac{1}{2}$.

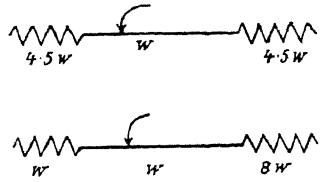



Fig. 382. Verlängerung des Meßdrahtes

Um derartige „Verlängerungen" des Meßdrahtes leicht herstellen zu können, ist es sehr bequem, wenn der Gesamtwiderstand des Meßdrahtes

Fig. 383 Nebenschluß.

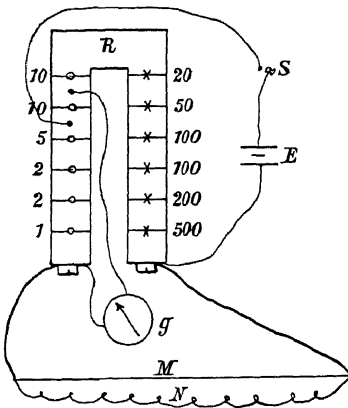
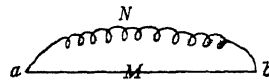
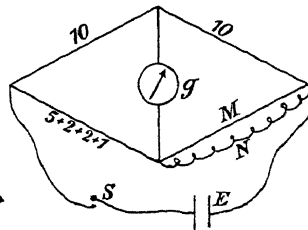



Fig. 384. Abgleichen des Nebenschlusses

durch einen Nebenschluß auf eine runde Zahl von Ohm gebracht wird, da dann zum Vorschalten gewöhnliche Widerstandskästen benutzt werden können. Die Berechnung des Nebenschlußwiderstandes geschieht nach

[1]) Dieses Stück muß aus dem gleichen Material bestehen wie das ausgespannte; anderenfalls können Temperaturänderungen des Zimmers stören.

S. 505. Ein meterlanger Platiniridiumdraht (20% Ir) von 0,16 mm Durchmesser hat z. B. 17 Ohm. Um den Gesamtwiderstand $a - b$ (Fig. 383) auf 10 Ohm zu bringen, muß man N den Widerstand von $\frac{1}{\frac{1}{10} - \frac{1}{17}} \approx 24$ Ohm erteilen.

Die Abgleichung geschieht mittels eines richtigen Widerstandskastens, der nach dem Schema 1, 2, 2, 5 ... geteilt ist. Fig. 384 zeigt das Schema der Schaltung: M ist der Meßdraht, N der Nebenschluß, der so lange verlängert oder verkürzt wird, bis das Galvanometer keinen Ausschlag gibt; E ist ein Element, S ein Momentschlüssel (S. 480). Die Zuleitungen zum Meßdraht müssen möglichst kleinen Widerstand haben. In der Figur links sind die herausgezogenen Stöpsel (also eingeschalteten Widerstände) durch Kreise, die übrigen durch Kreuze gekennzeichnet.

Bei der Benutzung des Meßdrahtes ist stets zu beachten, daß der gesamte Draht möglichst dieselbe Temperatur hat, da andernfalls durch thermoelektrische Kräfte und, falls er aus verschiedenen Materialien besteht (Verlängerung, Nebenschluß), auch durch die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten des Widerstandes Fehler entstehen können. Das Berühren des Meßdrahtes oder der Verbindungen mit den Händen oder ungleichmäßige Bestrahlung durch die Sonne sind während der Messung zu vermeiden. Es empfiehlt sich auch hier die Verwendung von vergoldetem Manganindraht (vgl. oben S. 510) mit Verlängerungsstücken aus derselben Legierung.

Sehr große Meßlängen gewähren die „Kurbelmeßbrücken", welche ganze Sätze von Widerstandsdrähten in einem Kasten vereinigen und den Bruchteil 10^{-6} der Gesamtlänge abzulesen gestatten[1]). Durchaus zuverlässig ist eine Stöpselmeßbrücke[2]), die einer Meßdrahtlänge von 10 m entspricht und durch Nebenschlüsse zwischen 100 Ohm und 1 Ohm Gesamtwiderstand verändert, somit auf 10^{-5} ihres Umfanges abgelesen werden kann.

Kalibrieren eines Meßdrahtes mittels eines Rheostaten. Zur raschen Kalibrierung eines Drahtes bedient man sich eines richtigen Rheostatenkastens in der WHEATSTONEschen Kombination. Das Schema der Schaltung zeigt Fig. 385, wo die Zeichen dieselbe Bedeutung haben wie in Fig. 384. Bei der in der Figur angedeuteten Schaltung sind 100 Ohm gegen 100 Ohm

---

[1]) Hersteller: HARTMANN & BRAUN, OTTO WOLFF, Berlin; SIEMENS & HALSKE, LEEDS & NORTHRUP. Die Schleifkurbelkontakte gelten heute meist für zuverlässiger als die Stöpsel.

[2]) Vgl. DRUCKER, Z. Elektrochem. 33, 150. 1927. Hersteller: LUDW. K. HERRMANN, Leipzig, Seeburgstraße.

geschaltet, und der Kontakt müßte bei einem richtigen Draht beim Teilstrich 500 mm stehen. Steht er z. B. bei 499,1, so ist die Korrektion an dieser Stelle oder, was praktisch auf dasselbe herauskommt, beim Teilstrich 500 gleich + 0,9. Man ermittelt auf diese Weise die Korrektionen für die Widerstandsverhältnisse:

[10 mm] 10:990 (1:99); [20 mm] 10:490 (1:49); [30 mm] 30:970 (3:97); [50 mm] 50:950 (10:190; 5:95; 1:19); [100 mm] 100:900 (50:450; 30:270; 20:180; 10:90; 5:45; 3:27; 1:9); [200 mm] 200:800 (150:600; 100:400; 50:200; 30:120; 25:100; 20:80; 15:60; 10:40; 5:20; 3:12; 1:4); [300 mm] 300:700 (30:70; 3:7); [400 mm] 200:300 (20:30); [500 mm] 500:500 (200:200 100:100; 50:50; 20:20; 10:10; 5:5; 2:2).

Hierauf vertauscht man die Verbindungen mit dem Rheostaten und ermittelt die Korrektionen bei 600, 700, 800 und 900 mm. Die mit runden Klammern versehenen Zahlen zeigen, daß dasselbe Widerstandsverhältnis auf verschiedene Weise hergestellt werden kann. Wenn die Zuleitungsdrähte und Stöpsel praktisch widerstandsfrei sind und der Rheostat richtig ist, so muß ein bestimmtes Widerstandsverhältnis unabhängig von der Art der Herstellung aus Einzelwiderständen dieselbe Einstellung des Kontaktes ergeben, so daß man auf diese Weise die Richtigkeit des Rheostaten prüfen kann.

Fig. 385.
Kalibrierung mittels Rheostat

Sollen Galvanometer und Element vertauscht werden, was einige Vorteile bietet, so muß vor das Element ein Widerstand von 10—20 Ohm geschaltet werden, da andernfalls der Rheostat unter Umständen heiß werden kann. Wird mit Induktorium und Telephon gearbeitet, so schaltet man das Induktorium an Stelle des Galvanometers, das Telephon an Stelle des Elementes.

Die abgekürzten Meßdrähte (S. 511) werden ganz ähnlich justiert und kalibriert. Man stellt den Kontakt auf den Teilstrich 500, schaltet im Rheostaten das Widerstandsverhältnis 1:1 ein und reguliert die Länge des aufgespulten Drahtes (den man deshalb etwas länger als 40 cm nimmt) so lange, bis das Galvanometer keinen Ausschlag gibt. Der Teilstrich 500 ist dann korrektionsfrei. Im übrigen wird ebenso wie oben beschrieben verfahren.

Kalibrierung mit einem unbekannten und einem variablen Widerstande. unbekannte Widerstand sei R, der variable w, und es seien nun eine

Reihe Einstellungen a (in Brückenteilen) und die zugehörigen w bekannt. Die Gesamtlänge der Brücke sei L. Es gilt

$$\frac{a_1}{L-a_1}=\frac{R}{w_1} \quad \frac{a_2}{L-a_2}=\frac{R}{w_2}\dots$$

Aus je drei solchen Wertepaaren folgt

$$\frac{(a_2-a_1)(w_2-w_3)}{(a_3-a_2)(w_1-w_2)}=A \qquad R=\frac{A\cdot w_1-w_3}{1-A}.$$

Hierauf findet man L, das zunächst als unbekannt betrachtet werden mußte, weil es wegen der Kaliberfehler nicht mit der nominellen Brückenlänge übereinstimmt. Das berechnete L hat als wahre Länge zu gelten. Diese Kalibrierung erlaubt auch sogleich die Werte von a als Leitfähigkeiten auszudrücken, da $\frac{1}{w}=\frac{a}{L-a}\cdot\frac{1}{R}$, falls R gar nicht variiert wird.

Aus

$$L\,R=a_1w_1+a_1R=a_2w_2+a_2R\dots$$

folgt auch R als

$$R=\frac{a_1w_1-a_2w_2}{a_2-a_1}$$

und

$$L=a_1\left(1+\frac{w_1}{R}\right)=a_2\left(1+\frac{w_2}{R}\right).$$

Indessen empfiehlt sich die Berechnung mit drei Werten, weil sie nur die Differenzen von a enthält, somit die unsicheren Werte der Nullpunkte von a und L nicht eingehen.

Hiernach kann man also einen beliebigen ungenauen (technischen) Widerstand als R zur Kalibrierung verwenden.

Kalibrierung eines Meßdrahtes nach der Methode von STROUHAL und BARUS. Von dem Vorhandensein eines richtigen Rheostaten unabhängig ist die Methode von STROUHAL und BARUS, die im Prinzip an die Methode zur Kalibrierung von Kapillaren erinnert.

Man stellt zehn annähernd gleiche Widerstände aus Manganin- oder Konstantandraht her (deren Summe von derselben Größenordnung ist wie der Widerstand des Meßdrahtes), indem man gleichlange Stücke eines passenden mit Seide besponnenen Drahtes an den Enden an starke Kupferbügel anlötet, die man gut amalgamiert. Die Widerstände werden zweckmäßig in Glasröhren gesteckt, in deren Enden die Kupferbügel eingekittet werden (Fig. 386). Parallel der Meßbrücke M (Fig. 387) wird eine hölzerne

Latte hingelegt, welche in je 10 cm Entfernung elf Quecksilbernäpfe enthält, und die zehn Widerstände werden der Zeichnung (Fig. 387) entsprechend gleichlaufend mit dem Meßdraht angeordnet. Die Verbindung der äußersten Quecksilbernäpfe mit den Enden a und b des Meßdrahtes wird durch kurze, dicke Kupferdrähte hergestellt, die an dem einen Ende amalgamiert sind. Die Leitungsdrähte des Elementes werden mit den Enden a und b verbunden; man bringt die Leitungen des Galvanometers in den Quecksilbernapf 2 und an den Schlitten des Meßdrahtes und sucht mittels desselben den Ort auf, wo der Ausschlag verschwindet. Nun wird der mit irgendeinem Abzeichen versehene erste Widerstand r mit seinem Nachbar zur Rechten vertauscht; man bestimmt die Stellung des Schlittens, indem die Galvanometerleitung einmal mit 2, sodann mit 3 verbunden ist, und notiert beide Ablesungen. Deren Unterschied entspricht einem Stück des Meßdrahtes, dessen Widerstand denselben Bruchteil des gesamten Meßdrahtwiderstandes ausmacht, wie der markierte Draht von der Summe aller zehn Widerstände. Der markierte Widerstand r wird nun zwischen 3 und 4 gebracht und wie früher verfahren, bis man schließlich r zwischen 10 und 11

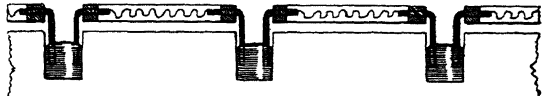



Fig. 386. Hilfslatte zur Methode

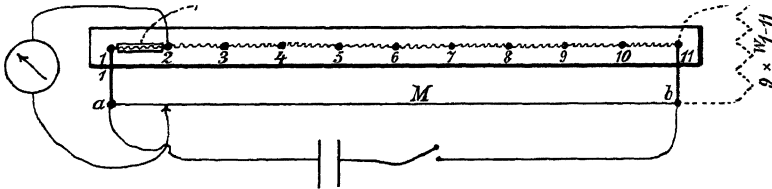



Fig. 387. Kalibrierung nach STROUHAL-BARUS

hat, wo statt der beiden Ablesungen wieder nur eine, mit der Galvanometerleitung in 10 nötig ist. Durch diese Messungen hat man auf dem Meßdraht zehn gleichwertige Stücke bestimmt, von denen jedes nahezu ein Zehntel des Ganzen ist. Man addiert alle zehn Werte, teilt die Differenz gegen 1000 mm in zehn Teile und korrigiert jeden Einzelwert um diesen Betrag, so daß nunmehr die Summe genau 1000 mm ausmacht. Addiert man nun noch folgeweise die einzeln korrigierten Strecken in der Weise 1, 1 + 2, 1 + 2 + 3 . . ., so hat man in den erhaltenen Zahlen die Punkte, welche den aufeinanderfolgenden Zehnteln des Meßdrahtes entsprechen, und die Unterschiede dieser Werte gegen 100, 200, 300 . . mm sind die an den entsprechenden Stellen anzubringenden Korrekturen.

Beispiel.

Stellung des Kontaktes, die dem linken	rechten Ende des wandernden Drahtstückes entspricht	Unterschied	Korrektur	Drahtlängen der einzelnen Zehntel des Meßdrahtwiderstandes	Endpunkte der einzelnen Zehntel des Meßdrahtwiderstandes	Korrektion an den Endpunkten der Zehntel
(Klemmschraube)	101,2 mm	101,2	— 0,51	100,69	100,69	— 0,7
100,2	201,2	101,0	— 0,51	100,49	201,18	— 1,2
202,5	303,2	100,7	— 0,51	100,19	301,37	— 1,4
301,6	401,9	100,3	— 0,51	99,79	401,16	— 1,2
401,8	502,0	100,2	— 0,51	99,69	500,85	— 0,8
500,1	600,2	100,1	— 0,51	99,59	600,44	— 0,4
601,3	701,7	100,4	— 0,51	99,89	700,33	— 0,3
700,1	800,3	100,2	— 0,51	99,69	800,02	± 0,0
801,7	901,7	100,0	— 0,51	99,49	899,51	+ 0,5
899,0	(Klemmschraube)	101,0	— 0,51	100,49	1000,00	
		1005,1		1000,00		

Das erste Zehntel kann in ganz ähnlicher Weise kalibriert werden, wenn man, an Stelle der direkten Verbindung, zwischen *b* und den Quecksilbernapf 11 den neunfachen Widerstand des ganzen Kalibrierdrahtes einschaltet (Fig. 387 punktiert) und dann wie oben verfährt. Die Summe der „Unterschiede" wird auf den Wert des ersten Zehntels gebracht; im vorigen Beispiel also auf 100,7[1]).

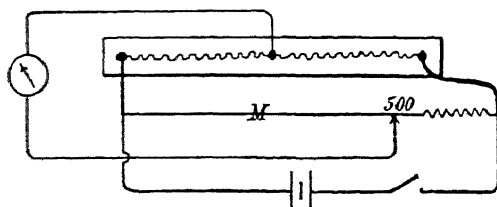



Fig. 388.
Kalibrierung von „abgekürzten" Widerständen

Den abgekürzten Meßdraht (S. 511) kalibriert man, indem man zunächst nur zwei gleichlange Drahtstücke in der Kalibriervorrichtung anwendet (Fig. 388). Man sucht den Punkt der Stromlosigkeit, vertauscht hierauf die beiden Drähte und stellt wieder ein. Das arithmetische Mittel

[1]) Vgl. weiter HEERWAGEN, Z. Instr. 10, 170. 1889; GUZMAN, Z. Elektrochem. 19, 301. 1915; RAUS, ebenda 23, 269. 1917. An Stelle der STROUHAL-BARUSSschen Latte verwendet man mit Vorteil einen aus zehn gleichen Einzelwiderständen zusammengesetzten Widerstandskasten mit Laufstöpsel, wie solche z. B. von HARTMANN & BRAUN hergestellt werden (s. u.). Dann entfällt die Korrektur für die Ungleichheit der Einzelwiderstände.

beider Einstellungen entspricht der Widerstandsmitte. Man verlängert oder verkürzt den aufgewickelten Draht so lange, bis die Widerstandsmitte mit dem Teilstrich 500 zusammenfällt. Im übrigen wird wie oben verfahren, nur daß man die Summe der fünf ersten Unterschiede zu 500 ergänzt.

Die Korrektionsgrößen schreibt man zweckmäßig an den entsprechenden Stellen auf den Maßstab und bringt sie an den gemachten Ablesungen vor dem Niederschreiben des Resultates an. Für die zwischenliegenden Stellen des Meßdrahtes kann man die Korrektionsgröße einfach interpolieren, am besten auf graphischem Wege.

Widerstand der Zuleitungen. Streng genommen soll der Widerstand aller Nebenteile-Zuleitungen — vernachlässigt werden dürfen. Das ist oft nicht zulässig, er muß dann bestimmt werden. Näherungsweise ergibt er sich aus den geometrischen Dimensionen und den Materialkonstanten (vgl. S. 473). In manchen Fällen jedoch genügt dies nicht; dann muß er gemessen werden. Bei der Wheatstone-Schaltung läßt sich das in sehr einfacher Weise am fertig zusammengestellten Apparate wie folgt vornehmen[1]).

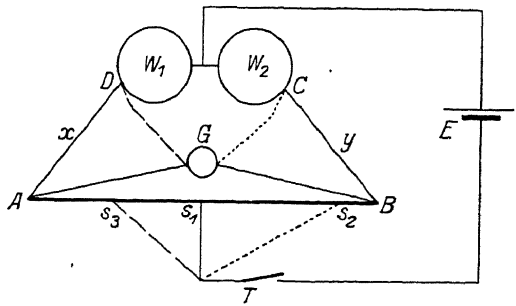



Fig. 389.
Bestimmung von Zuleitungswiderständen

Es sei etwa gefragt nach dem Widerstande der Verbindungen x und y zwischen Meßdraht AB und Vergleichswiderständen W_1 und W_2 (Fig. 389). Man legt ein gutes Zeigergalvanometer G an A und B, die Stromquelle E einerseits zwischen W_1 und W_2, andererseits mit dem Taster T an den Schleifkontakt S. Parallel zu AB legt man einen bekannten kleinen Widerstand W_3 (nicht gezeichnet). Es ergibt sich eine Kompensationseinstellung s_1. Dann verlegt man die eine Galvanometerleitung von B nach C und erhält die Einstellung s_2, endlich liefert der Anschluß von G zwischen D und B eine Einstellung s_3. Es sei angenommen $W_1 = W_2$, ferner seien, was immer möglich zu machen ist, $W_2 \gg y$, $W_1 \gg x$. Dann liegt s_1 genau in der Mitte von AB[2]) und es ist der Widerstand von DAs_2 gleich dem von s_2BC, ebenso der von DAs_3 gleich dem von s_3BC. Der Gesamtwiderstand des Brücken-

[1]) Drucker, Z. Elektrochem. **33**, 150. 1927.

[2]) Eine Abweichung von dieser Einstellung zeigt an, daß die Bedingungen nicht genau erfüllt sind, z. B. x und y neben W_2 und W_1 noch merkbar sind.

drahtes nebst Nebenschluß W_3 sei R; dann erhält man $y = R \cdot \left(1 - 2\frac{B s_2}{A B}\right)$, $x = R\left(1 - 2\frac{A s_3}{A B}\right)$. Auf 0,001 Ohm genau sind x und y leicht zu messen, bei passender Meßspannung und mit höher empfindlichem Galvanometer jedoch ganz erheblich genauer. Wesentlich ist die Größe von W_3.

Sehr kleine Widerstände. THOMSONsche Meßbrücke. Nach dem eben beschriebenen Verfahren lassen sich nicht nur Zuleitungen, sondern auch andere Widerstände bestimmen. Für diesen Zweck wird jedoch oft eine andere Anordnung benutzt, die von W. THOMSON angegeben ist und ebenfalls auf einer Erweiterung der WHEATSTONEschen Brücke beruht, und zwar der, daß zwei der Verzweigungspunkte zu einem System von Widerständen aufgespalten sind.

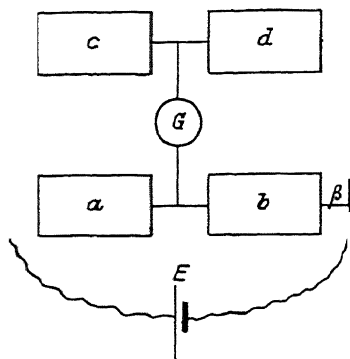



Fig. 390.

In der Fig. 390 bedeuten wieder a, b, c, d vier nicht zu kleine Präzisionswiderstände (wenigstens 10 Ohm). a und b sowie c und d sind untereinander widerstandsfrei miteinander verbunden, und zwar ist immer[1]) $a = c$, $b = d$. Galvanometer G und Stromquelle E, die mehrere Ampere Belastung vertragen müssen, liegen an den Zuführungsstellen. x sei der kleine unbekannte Widerstand, R ein meßbar veränderlicher, ebenfalls kleiner Vergleichswiderstand mit Schleifkontakt S (vergoldeter Manganindraht oder -stab). Die Verbindungsstücke α, β, γ, δ müssen gegen a, b, c, d klein sein, der Widerstand des Drahtes h („Überbrückungswiderstand") betrage nicht mehr als 0,1 Ohm[2]).

Man verändert R durch Verschieben von S so lange, bis das Galvanometer einsteht. Es ist dann

Das Übersetzungsverhältnis $a:b$ kann beliebig gewählt werden. Man baut a und b resp. c und d zu zwei Widerstandskästen mit Einzelstücken

[1]) Wie die Formel S. 519 zeigt, beruht diese Bedingung nicht auf prinzipiellen, dern nur auf praktischen Gründen.

[2]) h ist für die Meßempfindlichkeit von wesentlicher Bedeutung (s. d. Formel). h, desto größer die Empfindlichkeit und desto geringer der Einfluß eines in $ad = bc$.

von je 10, 10, 100, 1000 Ohm zusammen, so daß $x:R$ von 10:10 bis 10:1000 variiert werden kann. Die käuflichen Apparate[1]) enthalten auch Stücke von 10000 Ohm, die Übersetzung 1:1000 soll aber nur bei ganz genauer Beachtung aller Fehlerquellen benutzt werden[2]).

h und E müssen direkt an x und R angeschlossen sein, nicht etwa an a, b, c, d, da ja in diesem Falle $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ als Teile von x und R zur Geltung kommen würden. Müssen die Leitungen β und δ sehr lang sein — α und γ können immer leicht klein gehalten werden — so ist eventuell für sie zu korrigieren. Jedenfalls mache man möglichst nahe $\beta = \delta$.

Alles Nähere ergibt sich aus der folgenden Stromgleichung der THOMSON-Brücke, die hier nur für den praktisch wohl stets zutreffenden Spezialfall mitgeteilt sei, daß

$$a + b \gg h + x + R \text{ resp. } c + d:$$

Hier bedeuten, wie auf S. 507, w und i Widerstand und Stromstärke im Galvanometer. Wie man sieht, ist der Nenner identisch mit dem bei der einfachen WHEATSTONE-Schaltung auftretenden. Die spezielle Bedingung $ad = bc$, welche in praxi immer eingehalten wird, führt für $i = 0$ zu der oben angegebenen Kompensationsbedingung $\frac{x}{R} = \frac{d}{c} = \frac{b}{a}$.

Man erkennt aber, daß auch ohne sie eine Nullstellung des Galvanometers möglich ist. Dies bedeutet dann, daß x um einen gewissen Betrag falsch gefunden wird, wenn einer der Widerstände a, b, c, d falsch ist[3]). Die relative Größe dieses Fehlers wird stark erhöht, wenn man h wesentlich größer macht als $x + R$.

Demnach müssen $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ kleiner sein als die Fehler von a, b, c, d, besonders aber muß $(a+\alpha):(b+\beta) = (c+\gamma):(d+\delta)$.

Die Meßempfindlichkeit hängt also, wenn $ad = bc$, von dem Faktor $\frac{a+b}{x+h+R}$ ab, ferner in zweiter Linie von den in dem (konstanten) Nenner auftretenden Widerständen.

[1]) Hersteller: HARTMANN & BRAUN, SIEMENS & HALSKE.

[2]) Dazu gehört der Umstand, daß Widerständespulen nur bei ganz besonders sorgfältiger Herstellung kleinere Fehler als $\pm$ 0,02% haben.

[3]) Bei den gewöhnlich gewählten Größen von a, b, c, d und konstantem i erscheint ein relativer Fehler in d, wenn a, b und c richtig sind und $h:(R + x) \approx 10$ ist, in x ungefähr zehnmal vergrößert. Hiernach ist leicht zu finden, wie genau man die Zuleitungswiderstände $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ kennen muß.

Widerstandssätze. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, daß die Fehler — richtige Behandlung vorausgesetzt — weniger als 0,001 betragen und für die vorliegenden Zwecke meist vernachlässigt werden können. Will man sich auf das Notwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100 und 1000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat von 0,1 bis 2000 oder 10000 Ohm wesentliche Vorteile.

Die Widerstandssätze sind meist[1]) nach dem Schema 1, 2, 2, 5, 10, 10, 20, 50 usw. oder 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40 usw. oder 10 × 1, 10 × 10 usw. eingeteilt. Das Einschalten eines Einzelwiderstandes geschieht entweder durch Herausziehen des Stöpsels, der ihn kurz schließt (Fig. 391) oder durch Versetzen des Stöpsels mit dem Zuleitungsdraht (Fig. 392). Im ersteren Falle kommt man mit wenig Einzelwiderständen, im letzteren mit weniger (und mit einfacheren) Stöpseln aus.

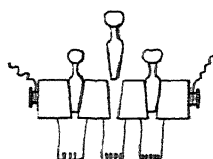



Fig. 391. Kurzschlußstöpsel

Fig. 392. Abzweig-Laufstöpsel

Über die Behandlung der Stöpsel ist S. 479 das Erforderliche gesagt. Das gleiche gilt von Schleifkontakten, die ebenfalls bei Widerstandssätzen zuweilen benutzt werden. Beim Nichtgebrauch werden sämtliche Stöpsel lose eingesetzt. Man beachte bei der Anschaffung eines Rheostaten, daß durch Schrauben oder „Laufstöpsel" die Möglichkeit gegeben ist, von den einzelnen Messingklötzen Abzweigungen herzustellen.

Die Stromstärke, die durch einen Widerstand von üblichen Dimensionen geschickt wird, darf bei Präzisionsmessungen $\frac{0,3}{\sqrt{w}}$ Ampere nicht übersteigen, wenn w den Widerstand in Ohm bedeutet. Bei weniger genauen Messungen darf ohne Gefahr für den Widerstand kurze Zeit der fünf- bis zehnfache Strom durchgeschickt werden. Kurze, starke Überlastung pflegt weniger zu schaden als schwache von langer Dauer. Tauchen die Widerstände in Petroleum, so sind die zulässigen maximalen Stromstärken dreimal so groß.

Kalibrierung eines Widerstandssatzes. Das Schema der Schaltung ist in Fig. 393 abgebildet. Es werden mit Hilfe des zweckmäßig verlängerten Meßdrahtes M (1 + 2 + 2 + 5) Ohm mit 10 Ohm verglichen, worauf die beiden verglichenen Widerstände vertauscht werden, was mit Hilfe des

[1]) Die geringste Zahl von Einzelwiderständen verlangt das Schema 1, 1, 2, 4, 8, 16, 32 ...

Kommutators K geschieht. Waren die Widerstände gleich, so ist das Galvanometer auch nach dem Vertauschen stromlos. Andernfalls muß der Kontakt um a Millimeter verschoben werden. Das Verhältnis der Widerstände ist dann $\frac{1000 \pm 2a}{1000}$, vorausgesetzt, daß der Widerstand der Verbindungsdrähte und des Kommutators so klein sind, daß man sie vernachlässigen kann.

In ähnlicher Weise vergleicht man $(1 + 2 + 2 + 5)$ mit dem anderen 10-Ohm-Stück, dann (2×10) Ohm mit 20 Ohm usw. Die Korrektionsrechnung wird nach S. 91 geführt, indem man vorläufig $(1 + 2 + 2 + 5)$ Ohm als richtig annimmt. Das Schema der Kalibrierung für anders zusammengestellte Widerstandssätze ist leicht aufzustellen. Die kleineren Widerstände vergleicht man ebenso, nur muß man einen 1-Ohm-Widerstand aus einem anderen Rheostaten zu Hilfe nehmen[1]), indes genügt in den meisten Fällen eine Kalibrierung der Widerstände von 10 Ohm aufwärts.

Herstellung von Widerständen. Sollen Widerstände auf 0,05 % bis 0,1 % richtig sein, was bei den Aufgaben der physikalischen Chemie fast immer genügend ist, so ist ihre Herstellung eine leichte Arbeit.

Fig. 393.
Kalibrierung von Widerstandskasten

Für die meisten Zwecke (bis etwa 1000 Ohm) dient doppelt mit weißer Seide umsponnener Draht. Von den Legierungen kommen Manganin[2]) (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni; $\sigma = 43 \times 10^{-6}$) und Konstantan (60% Cu, 40% Ni; $\sigma = 50 \times 10^{-6}$) wegen ihres verschwindend kleinen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes in Frage. Manganin hat gegen Kupfer und Messing eine äußerst kleine thermoelektromotorische Kraft, rostet aber in der Laboratoriumsluft, während das sehr beständige Konstantan gegen Kupfer die erhebliche E. K. von etwa 40 Mikrovolt für 1° C zeigt.

Man wählt einen passenden Draht, so daß die erforderliche Länge nicht weniger als 2 m beträgt, bestimmt für 1 m den Widerstand auf 1% genau

[1]) Am besten benutzt man hierfür einen von der P. T. Reichsanstalt geeichten Präzisionswiderstand von 0,1, 1, 10 oder 100 Ohm. Solche werden von O. Wolff, Siemens & Halske, Hartmann & Braun und anderen Firmen gebaut.

[2]) Zu beziehen durch O. Wolff, Berlin W, Karlsbad 15; Schniewindt, Neuenrade i. Westf.; Heiz- u. Widerstandsgesellschaft, Menden (Kr. Iserlohn). Sehr dünner Draht — für hohe Widerstände — muß kalt gezogen werden. Er zeigt deshalb längere Nachwirkung, die durch Anlassen der fertigen Spulen beseitigt werden muß, (s. n. S.).

und berechnet, welche Länge für den gewünschten Wert erforderlich ist. Diese Länge wird mit 10 cm Überschuß abgeschnitten. Die erforderlichen Drahtdurchmesser betragen etwa $\frac{1}{\sqrt{w}}$ mm für Manganin und $\frac{1,1}{\sqrt{w}}$ mm für Konstantan.

Des bequemeren Handhabens wegen werden die Widerstände aufgewickelt, und zwar „bifilar", um Selbstinduktion zu vermeiden. Man biegt (nicht knicken!) den Draht in der Mitte zusammen und wickelt die beiden Teile gemeinsam um den Finger oder um ein zylindrisches Stück Holz. Die erhaltene Rolle wird abgestreift, mit etwas dünnem Bindfaden festgebunden und mit konzentrierter alkoholischer Schellacklösung getränkt. Nach dem Erstarren hat man ein kompaktes, bequem zu handhabendes und zu befestigendes Stück. Die Enden des Drahtes werden hinreichend lang gelassen, um die Regulierung und Befestigung bewerkstelligen zu können.

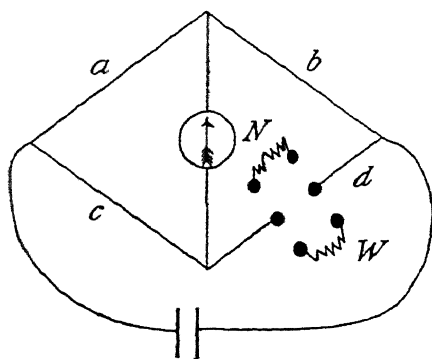



Fig. 394. von Widerstandsspulen

Da frisch gewickelte Rollen einige Zeitlang ihren Widerstand ändern, so ist es gut, durch etwa sechsstündiges Erhitzen im Trockenschrank bei etwa 140° diesen Prozeß zu beschleunigen.

Hölzerne, gläserne und Metallspulen sind nur für beträchtliche Drahtlängen nötig, letztere haben indes den Vorteil der besseren Wärmeabgabe und werden daher, mit schellackiertem Seidentaft umklebt, für Präzisionswiderstände verwendet[1]).

Das Abgleichen geschieht in der Wheatstoneschen Schaltung. Hat man einen richtigen Widerstandssatz, so ist die Fig. 384, S. 511 angedeutete Schaltung die bequemste, wo man an Stelle des Meßdrahtes MN den abzugleichenden Widerstand schaltet.

[1]) Manganinspulen auf lackiertem Holz sind für genaue Messungen nicht brauchbar. Feuchtigkeit wird wirksam durch einen dünnen Überzug von Hartparaffin ferngehalten. Die Feuchtigkeitsaufnahmen von Spulen bewirkt Dehnung des Drahtes und damit Erhöhung des Widerstandes. Man kann diesen Effekt erheblich dadurch verkleinern, daß man die Spulen durch Anbringen von Schlitzen nachgiebig macht. Vgl. Lindeck, Z. Instr. 28, 229. 1908. Über die Konstanz und Genauigkeit von Manganinwiderständen vgl. Jaeger u. Lindeck, ebenda 18, 97. 1898; 26, 18. 1906; Jaeger u. v. Steinwehr, ebenda 33, 293. 1913.

Andernfalls benutzt man die Schaltung Fig. 394. Die Zweige *a* und *b* sind durch einen (zweckmäßig „verlängerten") Meßdraht gebildet, während in *c* ein Widerstand von annähernd demselben Betrage wie der zu kopierende (etwa ein passendes Stück desselben Drahtes) kommt. Man gleicht die Brücke mit dem Normalwiderstand *N* ab, legt dann die Wippe um und verändert den Widerstand *W* so lange, bis die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Zur Sicherheit macht man noch eine Beobachtung mit *N* und eine mit *W*.

Um das Verlängern und Verkürzen des Drahtes *W* bequem bewerkstelligen zu können, nimmt man seine Enden zwischen zwei stark federnde Klammern aus Kupfer (Fig. 395), die an der Wippe angebracht sind. Nach erreichtem Ausgleich wird der Draht unmittelbar an der Klammer umgeknickt, so daß man die Länge auf einige Zehntel Millimeter genau festgelegt hat.

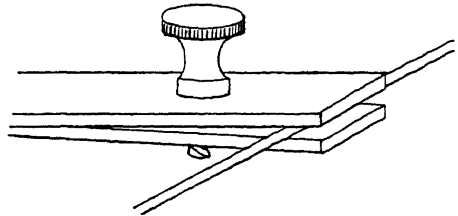



Fig. 395. Drahtklemme

Zu weiterem Gebrauch sind die Widerstände an dicke Kupferdrähte, Messingklötze oder die anderen vorhandenen Apparatenteile zu befestigen, zwischen welchen sie zur Geltung kommen sollen. Die Befestigung geschieht entweder durch Klemmen oder Löten (s. w. u.); letzteres ist der Unveränderlichkeit wegen vorzuziehen. Die letzte Abgleichung geschieht nach dem Anlöten durch Dünnerschaben des Endes.

Für selbst hergestellte Verbindungen sind Quecksilberkontakte die geeignetsten. Fig. 396 zeigt das Modell eines derartigen Widerstandssatzes. Die zweite Reihe von Quecksilbernäpfen dient zur Aufnahme der herausgezogenen Kupferbügel.

Große Widerstände (von 500 oder 1000 Ohm aufwärts) lassen sich in der obigen Weise aus verschiedenen Gründen (Selbstinduktion und Kapazität bei Wechselstrommessungen) nicht brauchbar herstellen. Sie werden entweder nach Chaperon unifilar abwechselnd gewickelt (vgl. S. 607), oder bequemer nach Feussner[1]) durch Aufwickeln von dünnem Konstantanband auf kartendicke Glimmerblättchen, die zuvor mit Schellacklösung bestrichen sind, erhalten[2]).

[1]) Voits Sammlung elektrochemischer Vorträge I, Heft 3.

[2]) Konstantanband ist im Handel zu haben, z. B. bei Schniewindt in Neuenrade; Hartmann & Braun in Frankfurt; Heiz- u. Widerstandsgesellschaft Menden (Kr. Iserlohn).

Große Widerstände von nicht ganzzahlig abgerundetem Betrage stellt man sich nach dem Vorgang der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt am einfachsten durch in Glas eingebranntes Platin her. „Glanzplatin"flüssigkeit[1]) wird verdünnt, und damit mittels einer Ziehfeder ein Strich auf einer dünnen Glasplatte (weißes Objektträgerglas) gezogen. Nach dem Trocknen wird die Platte vorsichtig bis zur ganz schwachen Rotglut erhitzt, was bei nötiger Vorsicht über der Gebläselampe geschehen kann. An den erforderlichen Stellen werden dünne, an den Enden verzinnte Drähte mit Weichlot ohne Lötwasser angelötet. Man erhält auf diese Weise mit Leichtigkeit Widerstände von 10000 Ohm auf 10 cm Länge. Größere Widerstände erhält man durch Ziehen einer Spirale auf ein Verbrennungsrohr. Derartige Widerstände können durch vorsichtiges Kratzen (unter der Lupe) vergrößert und auf den gewünschten Betrag gebracht werden. Sie sind indes nicht ganz konstant.

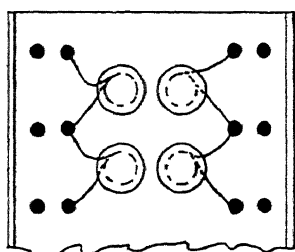
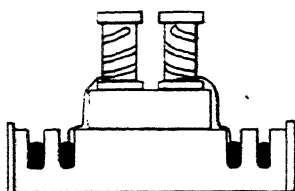



Fig. 396. Einzelspulen mit Quecksilbernäpfen

Noch weniger konstant sind Graphitwiderstände, die man durch Ziehen von Bleistiftstrichen auf einer matten Glasplatte erhält. Die Enden werden galvanisch verkupfert, indem man sie unter der Kupfervitriollösung mit der Kathode berührt. Die Platten werden hierauf mit Wasser und Alkohol abgespült. An die verkupferten Stellen werden dünne Drähte angelötet. Das Justieren geschieht durch Verbreitern oder teilweises Abwischen der Striche. Zwischendurch wird heftig abgeklopft oder mit trockener Luft abgeblasen (LORENZ). Man erhält so Widerstände bis zu mehreren Millionen Ohm.

Eine andere Art Graphitwiderstände erhält man durch Einstampfen Gemenges von Graphit- und Gipspulver in Rinnen, die in Hartgummi oder Holz geschnitten sind. Ebenfalls stark temperaturabhängig sind die sonst recht bequemen „Silit"widerstände, welche als Radiozubehör im Handel zu haben sind[2]).

[1]) Von der DEUTSCHEN GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT FRANKFURT A. M., die auch andere Einbrennflüssigkeiten liefert (Gold, Silber). Über Glanziridium vgl. WESTHAVER, Z. physikal. Ch. 51, 65. 1904, vgl. auch oben S. 182.

[2]) Die gangbaren Größen liegen zwischen $0{,}5 \cdot 10^6$ und $5 \cdot 10^6$ Ohm. Die Hersteller, GEBR. SIEMENS in Berlin-Lichtenberg, liefern jedoch auch Stäbe von viel kleineren Widerständen.

Neuerdings werden unter dem Namen „Mult-Ohm" in Glasröhren eingelagerte, zylindrische und spiralförmige Kohlewiderstände von 10^5—10^7 Ohm hergestellt[1]), die starke Belastung vertragen und auch für Wechselstrom ihre Werte behalten. Auch sie sind nicht unabhängig von der Temperatur (etwa 1,6°/00 pro Grad).

Fein einstellbare Widerstände („Schraubenrheostaten") erhält man, wenn man nach Th. Engelmann[2]) Kohlescheiben direkt oder besser mit Zwischenlagen von Kohlegrus aufeinanderlegt und mittels einer Schraube zusammendrückt[3]).

Für die Regulierung mäßig starker Ströme eignen sich auch die Nernstschen Eisenwiderstände. Drähte oder Bänder aus reinem Eisen sind in ein glühlampenähnliches Glas in Wasserstoffatmosphäre eingesetzt. Sie regulieren automatisch durch die Widerstandserhöhung, welche durch Zunahme der Stromwärme veranlaßt wird.

Große, sehr konstante und billige Widerstände für Schwachstrom kann man mittels der Mannit-Borsäurelösung (Magnanini) herstellen. Man löst 60 g Mannit und 20 g Borsäure zu 1 l auf, füllt die Flüssigkeit in U-förmige Glasröhren und setzt Platindrahtelektroden ein. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 25° etwa $1{,}10^{-7}$ und ändert sich nur um 2°/00 pro Grad (Nernst)[4]). Mittels Röhren verschiedener Länge und Weite kann man so einen Widerstandssatz aufbauen[5]).

Kleine, meßbar variable Widerstände lassen sich mit quecksilbergefüllten Glasröhren beliebiger Weite herstellen, in die man eine in ein

[1]) Vgl. Lilienfeld u. Hofmann, Elektrotechn. Z. 1920, Heft 44. — Hersteller: Langnese, Leipzig, Sternwartenstr.; vgl. auch Skaupy u. Ewest, Z. techn. Physik 1, 1167. 1920. Kleine Formen dieser Art sind in Radiogeschäften erhältlich. Die von der Firma Löwe in Berlin hergestellten, in Glas eingeschlossenen Widerstände für Radioanlagen haben eine Fehlergröße von 15%.

[2]) Ref. Z. physikal. Ch. 2, 153. 1887.

[3]) Konstante große Widerstände soll man nach Rood, Ann. Physik Beibl. 26, 1081, durch Auftragen von Manganperoxyd auf Kobaltglas erhalten.

[4]) Andere Kombinationen sind CdJ_2 in Amylalkohol und — nach Campbell, Phil. Mag. 23, 668. 1900 — Alkohol + Xylol. Die letztgenannten liefern Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, fertig montiert. A. Gyemant (Z. techn. Physik 8, 491. 1927) empfiehlt Pikrinsäure in Benzol—Alkohol.

[5]) Da die Rohrenden für Aufnahme der Elektroden eventl. etwas erweitert werden müssen, kann bei Abgleichung von Meßwiderständen dieser Art der „Ausbreitungswiderstand" an der Übergangsstelle in Betracht kommen. Er läßt sich durch Näherungsformeln ermitteln und entspricht einer Verlängerung des Rohres um den k-fachen Betrag des Rohrradius. Dieser Faktor k liegt in der Nähe von 0,82 (vgl. auch Daniell, Phil. Mag. (6) 30, 137 u. 248. 1915).

engeres Rohr eingesetzte Platinspitze (mit innerer Zuleitung) einschiebt[1]).

Regulierwiderstände[2]) **für stärkere Ströme** kann man sich auf mannigfaltige Weise herstellen. Meist verwendet man Spiralen aus Konstantan, deren Enden an Kupferdrähte hart angelötet sind. Sie werden an Porzellanknöpfe befestigt, die auf eisen- oder asbestbekleidete Holzrahmen geschraubt sind. Die Kupferdrähte führen zu der Schaltvorrichtung, die meist aus einem Kurbelkontakt besteht. Die erforderliche Drahtstärke ergibt sich aus der Tatsache, daß 1 qcm Metalloberfläche bei 100° C etwa 0,4 Watt, bei 200° etwa 1 Watt, bei 400° etwa 4 Watt dauernd an die umgebende Luft abgeben kann. Schwärzen der Oberfläche (Kienruß mit Schellacklösung) sowie Verwendung von flachgewalztem Draht ist vorteilhaft.

Ballastwiderstände der verschiedensten Formen sind fertig käuflich[3]). Die Belastbarkeit eines Drahtwiderstandes wird sehr erhöht, wenn man ihn in ein Petroleumbad setzt, das mit wasserdurchflossenem Bleirohre versehen ist. Kleine Starkstromwiderstände konstruiert man aus Nickelindraht oder Konstantanband mit Kurbelschaltung. Näheres darüber in elektrotechnischen Preislisten[4]).

Die Verwendung von Glühlampen zu Widerstandszwecken ist wohlbekannt. Die Lampen werden meist parallel geschaltet und verbrauchen pro Kerze etwa 3,3 Watt, wenn sie Kohlefäden haben.

Eine Kohlefadenlampe von k Kerzen für 110 Volt hat also — bei voller Belastung — den Widerstand $\frac{110^2}{3,3\,k} = \frac{3,7 \cdot 10^3}{k}$ Ohm, eine Lampe für

$$\frac{220^2}{3,3\,k} = \frac{15 \cdot 10^3}{k}.$$

Eine Lampe für 220 Volt läßt sich ersetzen durch vier für 110 von derselben Kerzenzahl in Serienschaltung, eine für 110 durch vier parallel geschaltete für 220 Volt. Metallfadenlampen brauchen nur etwa 1 Watt und eignen sich darum nicht für diesen Zweck. Auf das von HERAEUS-Hanau

[1]) Eine zweckmäßige Anordnung dieser Art bei MAASS u. MENNIE (J. Am. chem. Soc. **49**, 451. 1927).

[2]) Einen automatischen Regulierwiderstand für Ströme von etwa 5 Amp. hat SACKUR angegeben, vgl. Z. Elektrochem. **13**, 674. 1907; siehe auch O. HAHN, Z. physikal. Ch. **44**, 531. 1903.

[3]) Bezugsquellen: GEBR. RUHSTRAT, Göttingen.

[4]) Über eine besondere Form vgl. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. **13**, 749. 1907; über Leistung und Behandlung von Starkstromwiderständen ORLICH, Z. Instr. **29**, 241. 1909.

hergestellte Widerstandsmaterial Platinsilicium, sowie auf die Verwendung von elektrolytischen Widerständen (für stärkere Ströme Sodalösung zwischen Eisenelektroden) soll nur hierdurch hingewiesen werden[1]).

Widerstandsdrähte (Belastbarkeit, Isolationsdicke). Die meist üblichen Materialien sind Nickelin, Manganin und Konstantan[2]). Das letztgenannte eignet sich besonders dann, wenn der Temperaturkoeffizient möglichst klein sein soll. Manganin rostet ein wenig an der Luft und hat eine etwas größere Temperaturabhängigkeit, ist aber trotzdem das meistgebrauchte Material für Meßwiderstände, weil seine Thermokraft gegen Kupfer und Messing klein ist. Wenn es nicht auf Temperaturkonstanz ankommt, wie bei Meßbrücken (vgl. S. 509), so sind Platin und nichtrostender Kruppstahl V 2 A wegen ihrer Luftbeständigkeit sehr geeignet.

Die Belastbarkeit der Drähte hängt von den Umständen ab. Umsponnene und mit Isoliermasse geschützte Drähte halten die Wärme besser als blanke. In Petroleum eingesetzte Drähte vertragen wegen der Kühlwirkung wesentlich höhere Belastung.

Bei Widerstandskästen werden bisweilen die Maximalbelastungen von den Lieferanten angegeben. Als grobe Regel merke man folgende:

Die maximal zulässigen Belastungen i freier Drähte für kurze Dauer in Ampere lassen sich mit hinreichender Genauigkeit durch die Formel

$$i = kd(1 + \sqrt{d})$$

ausdrücken, wo d den Durchmesser in Millimeter (zwischen 0,2 und 4,0), k eine Konstante bedeuten, die für Nickelin 7,6, Manganin 2,5, Konstantan 6,6, Reinnickel 5,6 beträgt.

Für freihängende Kupferdrähte genügt folgende kleine Tabelle[3]) der dauernden Maximalbelastung:

d	1	4	10	50
i	6	20	40	100

Für manche Zwecke ist die Kenntnis der Isolationsdicke geschützter Draht erwünscht. Diese beträgt durchschnittlich bei einfach umsponnenem Draht 0,02 mm (Seide), 0,05 mm (Baumwolle), bei doppelt umsponnenem

[1]) Z. Elektrochem. 6, 43. 1900; 8, 125. 1902.

[2]) Nickelin besteht aus etwa 54% Cu, 26% Ni, 20% Zn; Manganin aus 84—86% Cu, % Ni und 12% Mn, Konstantan aus 50—60% Cu und 40—50% Ni. Andere gelegentlich gebräuchliche Legierungen — für grobe Widerstände — sind Rheotan, Chromnickel, Kruppin. Über spezifischen Widerstand vgl. Tabelle S. 474.

[3]) Zahlen nach Kalender f. Elektrotechn. Daselbst weitere Angaben.

0,035 mm (Seide), 0,10 mm (Baumwolle)[1]. Für emaillierte Drähte variiert der Wert mit dem Durchmesser; hier beträgt der Gesamtdurchmesser d_1, wenn der nackte Draht d zeigt.

Für $d = 1$ mm ist also $d_1 = 1{,}078$, für $d = 0{,}1$ mm $d_1 = 0{,}125$.

Die Abschmelzstromstärke i (in Ampere) dünner Drähte hängt vom Material ab. Silberner Sicherungsdraht von $d = 0{,}08$—$0{,}3$ mm Stärke schmilzt durch bei

Die ganz dünnen Haardrähte[2]) von $0{,}02 < d < 0{,}05$ folgen hinreichend nahe (auf einige Prozent) der gleichen Formel, der Faktor 85 ist hier durch folgende Werte zu ersetzen:

Ag	Cu	Fe	Au	Ni	Pt
140	132	36	120	74	85

Phosphorbronze	Stahl	Manganin	Konstantan	Messing
85	36	74	64	91

Bei sehr kurzen Stücken (unter 1 cm) erhöht sich die Belastbarkeit etwas durch die Wärmeableitung der Anschlußteile.

Innerer Widerstand von Elementen und Elektrolysierzellen. Ein nicht sehr genaues Verfahren ist unten S. 596 beschrieben.

Hat man zwei völlig gleiche Elemente, so kann man sie gegeneinander schalten; sie liefern dann bei Stromschluß keinen Strom und können dann gemeinsam mit schwachen Meßströmen wie metallische Leiter gemessen werden. Auch dieses Verfahren liefert nur Näherungswerte.

Etwas genauere Werte erhält man dadurch, daß man das Element durch einen großen bekannten Widerstand, z. B. 10000 Ohm, schließt und die Potentialdifferenz π an den Enden dieses Widerstandes mißt. Ist π_0 die E. K. des offenen Elementes, so ist sein Widerstand $= 10000 \left(\frac{\pi_0}{\pi} - 1\right)$ (vgl. S. 505 f.).

[1]) Der Gesamtdurchmesser des geschützten Drahtes übertrifft also den des nackten um den doppelten Betrag dieser Werte. — Berechnet auf Grund der Angaben im Kalender f. Elektrotechniker. Literatur bei EDLER u. SCHUSTER, Helios 17, 229 u. 244.

[2]) Zu beziehen von HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. M. — Die Koeffizienten ι nur näherungsweise genügen; eine kleine Erweiterung der Formeln gibt wesentlich besseren Anschluß an beobachtete Werte; doch wird dies kaum jemals erforderlich sein.

Richtige Ergebnisse für ein arbeitendes Element liefert die folgende Methode (Mance). Das Element E (Fig. 397) wird mit einem passenden Widerstande w_2 und einem Stromschlüssel T (vgl. S. 480) in eine Wheatstonesche Brücke (vgl. S. 507) eingeschaltet, in die eine Diagonale kommt ein Strommesser A von nicht zu großem Widerstande w und geeigneter Empfindlichkeit. Man verändert das Verhältnis $w_3:w_4$, bis bei Stromschluß der Ausschlag von A sich nicht mehr ändert, dann ist der gesuchte Widerstand $w_1 = w_2 \frac{w_3}{w_4}$. Dieses Verfahren ergibt den Widerstand des arbeitenden Elementes. Kennt man alle anderen Teilwiderstände, so ergibt sich aus den Gesetzen der Stromverteilung (S. 505) der gesamte hier dem Element vorgelegte Entladungswiderstand, und wenn man zugleich mittels eines Voltmeters von sehr hohem Widerstande (oder einer Poggendorffschen Schaltung nach S. 547) die Klemmenspannung bei E während des Stromschlusses bestimmt, so hat man die Entladungsstromstärke.

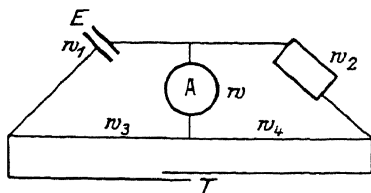



Fig. 397. Widerstand eines arbeitenden Elementes

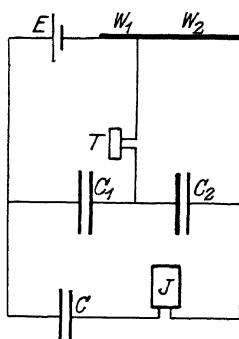



Fig. 398. Widerstandsmessung eines Elementes mittels Wechselstrom

Den Widerstand des offenen Elementes bestimmt man mittels Wechselstrom[1]). In Fig. 398 bedeutet E das Element, $W = W_1 + W_2$ den Vergleichswiderstand, C_1, C_2 und C drei Kondensatoren (brauchbar sind kleine Telephonkondensatoren zu 0,5 Mikrofarad), J ein Induktorium, T ein Telephon. Man verändert dann die Stelle des Abzweigpunktes zwischen w_1 und w_2 solange, bis das Telephon schweigt; dann ist der Widerstand des Elementes

$$x = \frac{C_2}{C_1} \cdot W_1 - W_2.$$

Das Verhältnis $C_2:C_1$ ist vorher zu bestimmen; dies geschieht am einfachsten durch Messung von bekannten (induktions- und kapazitätsfreien) Widerständen an Stelle von E, etwa eines Elektrolyten (vgl. Kap. 16).

[1]) Nernst u. Haagn, Z. Elektrochem. 2, 493. 1896; Haagn, Z. physikal. Ch. 23, 97. 1897. Hier nach Dolezalek u. Gahl, Elektrotechn. Z. 1900; vgl. auch Dolezalek, Der Bleiakkumulator. (Halle, W. Knapp 1901).

In dieser Anordnung erhält man den Widerstand des offenen Elementes, da jede Entladung durch die Kondensatoren gesperrt ist. Sie erlaubt jedoch auch den des arbeitenden Elementes zu bestimmen.

Stimmen die Widerstände des offenen und des arbeitenden Elementes nicht überein, so ergeben sich daraus Schlüsse auf die bei Stromschluß eintretenden Veränderungen, z. B. Polarisation der Elektroden (vgl. S. 592 f.).

Das gleiche erlaubt für Elektrolysierzellen die Schaltung von BABOROVSKY[1]), bei der die Zelle, statt zwischen a und b, zwischen c und d liegt und eine Primärbatterie mit d direkt, mit a durch einen Ballastwiderstand verbunden ist, während parallel ac, wenn nötig, ein kleiner Kondensator gt²)

Die **Eichung** eines **Strommessers** (Amperemeters) oder die Kalibrierung eines mit willkürlicher Teilung versehenen Galvanometers geschieht nach der oben besprochenen Methode der Strommessung. Man

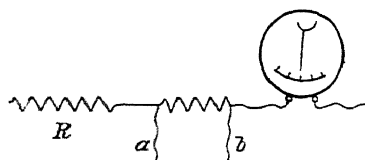



Fig. 399.
Ampèremetereichung

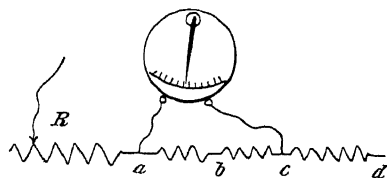



Fig. 400.
Voltmetereichung

schickt einen Strom durch einen Regulierwiderstand R (Fig. 399), einen bekannten Widerstand ab und das zu eichende Instrument, und bestimmt bei einer Reihe von Stromstärken die Potentialdifferenz $a - b$ und den Ausschlag des Instruments. Dieser soll dann gleich dem Quotienten der gemessenen Spannungsabfälle und des Widerstandes ab sein. Hat man einen geeichten Strommesser, so kann man umgekehrt Potentialdifferenzen messen, indem man zwischen a und b außer dem Meßinstrument (Galvanometer, Kapillarelektrometer) die zu messende Potentialdifferenz einschaltet und durch R die Stromstärke so reguliert, daß das Nullinstrument keinen Ausschlag zeigt; die Potentialdifferenz zwischen ab ist dann $W_{ab} i$, wobei i am Amperemeter direkt abgelesen wird.

Die Art der **Eichung** eines **Spannungsmessers** ist aus Fig. 400 ohne weiteres verständlich. Sind ab, bc, cd bekannte Widerstände, so vergleicht man nach dem Kompensationsverfahren den Spannungsabfall (je nach dem

[1]) Z. Elektrochem. 11, 465. 1905.

[2]) Siehe auch A. EUCKEN, Z. physikal. Ch. 59, 72. 1907; BLOCK, ebenda 58, 444. 1907, wo allgemeine Diskussion und Literatur.

Meßbereich des Spannungsmessers) zwischen a und b, c oder d mit einem Normalelement, woraus sich der Gradwert des Spannungsmessers ohne weiteres ergibt.

Es sei an dieser Stelle betont, daß, obgleich gesetzlich Ohm und Ampère als primäre Einheiten festgelegt sind, in praxi (z. B. in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt) alle Strommessungen in letzter Instanz auf Ohm und Volt zurückgeführt werden. Vgl. z. B. Jaeger, Normalelemente l. c., Anhang.

Relais. Unter einem Relais versteht man eine Vorrichtung, welche durch einen schwachen Strom betätigt wird und dabei einen stärkeren ein- oder ausschaltet. Man benutzt derartige Apparate dann, wenn entweder der schwache Strom nicht ausreichen würde, um irgendeine gewünschte Wirkung zu geben, oder der starke an irgendeiner Stelle der Anordnung Schaden anrichten könnte. Der erste Fall liegt bekanntlich bei den telegraphischen Fernleitungen vor, der zweite etwa bei dem Betrieb von Heizströmen (vgl. Kap. 5).

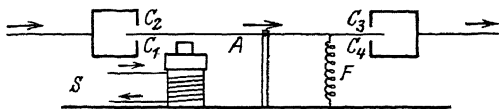



Fig. 401. Relais

Die einfachste Form des Relais ist ein Elektromagnetanker A irgendwelcher Form, der durch den schwachen Strom bewegt wird und Kontakte für den starken trägt. Diese Kontakte können so angeordnet sein, daß sie bei Wirkung des schwachen Stromes S geschlossen werden oder sich öffnen. Das ist leicht bei Ankerrelais zu erzielen. In Fig. 401 würden die Kontakte C_1 oder C_3 bei Anziehung des Ankers wirksam werden, C_2 oder C_4 bei seiner Lösung[1]) durch die Feder F. In solcher Weise kann man auch beliebige andere Relaisanordnungen einrichten.

Man unterscheidet Ruhestrom- und Arbeitsstromapparate. Bei diesen werden die Kontakte (C_1, C_3) erst durch den Schluß des für die meiste Zeit des offenen Stromes S betätigt, bei den Ruhestromrelais ist C_1 (oder C_3) fast immer geschlossen und öffnet sich nur, wenn der Strom S (für kurze Zeit unterbrochen wird. Die Wahl zwischen beiden Formen hängt von den besonderen Umständen ab, bei Laboratoriumsanordnungen hat in der Regel der Unterschied keine Bedeutung.

Die Stärke des Stromes S, die den Anker (Fig. 401) eben noch gegen die Kraft der Feder F geschlossen hält, braucht nicht genau in der Mitte zwischen der zu liegen, bei welcher der Anker eben losgelassen, und der,

[1]) Unter Umständen kann man natürlich beide Wirkungen ausnutzen; z. B. für Umschaltung bei verschiedenen Starkstromkreisen.

durch welche er eben wieder angezogen wird. Die hieraus sich ergebende Asymmetrie kann für die Entscheidung in Betracht kommen, ob man Arbeits- oder Ruhestrom benutzen soll. Sie läßt sich übrigens verschieben, wenn die Feder F eine Spann- und Nachlaßvorrichtung hat. (Für andere Relaisformen gilt dies entsprechend.)

Die Vielseitigkeit der elektrischen Vorgänge erlaubt sehr verschiedenartige Konstruktion des Relais schon bei Gleichstrom. Es ist aber natürlich auch die Verwendung von Wechselstrom denkbar, und in diesem Falle lassen sich Frequenz und Amplitude (und zwar auch asymmetrisch) durch Kapazitäts- und Induktionswirkungen beeinflussen, so daß mannigfaltige Anordnungen für verschiedene Zwecke möglich sind.

Ferner kann man auch Wärmewirkungen des elektrischen Stromes auf den Schaltteil wirken lassen, oder die Helligkeit eines durch den Strom gespeisten Leuchtkörpers durch Vermittlung von photoelektrischen Anordnungen (Selenzelle, ELSTER- und GEITELsche Kaliumzelle[1]) usw.) zur Schaltwirkung verwenden.

Bei den auf elektromagnetischer Wirkung beruhenden Apparaten läßt sich der Hebelanker durch einen rotierenden ersetzen. Hierdurch erzielt man leicht eine feinere Empfindlichkeit, da ein von der gedrehten Achse mitbewegter radialer Arm bei genügender Länge schon sehr geringe Winkelbewegungen zur Wirkung bringen kann, während ein Hebelanker gleiche aus konstruktiven Gründen weniger bequem zu erreichen er-

Die Empfindlichkeit des elektromagnetischen Relais läßt sich durch Veränderung der mechanischen Gegenkraft (etwa der Feder in Fig. 401) und der Magnetwicklung[3]) weitgehend verändern, zwischen der groben Wirkung des Thermostatenrelais, bei dem es nicht auf 0,1 Ampere mehr oder weniger ankommt, bis zu sehr fein ansprechenden Anordnungen, für die schon eine Schwankung der Stromstärke um 0,001 Ampere oder weniger von Bedeutung ist. Sie läßt sich auch dadurch sehr erhöhen, daß man den Anker nicht aus Weicheisen herstellt, sondern aus einem Magneten, oder die Magnetwirkung der Spule durch nach Wunsch veränderlichen magnetischen Schluß einstellt. Solche „polarisierte" Relais werden z. B. in der Telegraphentechnik verwendet.

[1]) Vgl. Kap. Optik. Über Elektronenröhren als Relais vgl. Kap. 17.

[2]) Für solche Zwecke eignen sich die kleinen leichten Formen der bei Telephonapparaten angebrachten „Sperrsignale"; sie sprechen auf eine einstellbare Minimalstromstärke an.

[3]) Durch Unterteilung der Wicklung nach Lagen kann man die Empfindlichkeit machen.

Sehr hohe Empfindlichkeit haben Relais, die mit Elektronenröhren (s. Kap. 17) oder Glimmentladungen[1]) arbeiten.

Die Stärke des durch das Relais zu steuernden Hauptstromes kann erheblich sein[2]). Bei gewöhnlichen Thermostatenheizkörpern handelt es sich meist um ein oder zwei Ampere, doch kommen auch — z. B. bei elektrischen Öfen — höhere Anforderungen vor. Hierbei treten dann starke Öffnungsfunken auf, die nicht nur die Unterbrechung verzögern, ja ganz verhindern können, sondern auch die Kontakte zu schädigen vermögen. Platinkontakte zerstäuben dann, auch Wolfram kann geschädigt werden. Am besten halten sich in solchen Fällen Kohlekontakte, aber auch sie werden abgenutzt. Um diese Funken zu unterdrücken, schaltet man dann parallel der Funkenstrecke Kondensatoren von passender Größe. Von der dielektrischen Festigkeit[3]) der Isolierlage des Kondensators hängt viel ab, ist sie zu klein, so erfolgt Durchschlag. Bei Wechselstrom werden die Verhältnisse weit verwickelter.

Vorteilhaft verlegt man die Unterbrechungsstrecke in einen sauerstofffreien Raum. Dies ist erreichbar mit Glasröhren nach Fig. 350 bis 352[4]). Solche Röhren können bis zu 5 Ampere vertragen, stärkere Ströme bewältigt man durch Parallelschaltung mehrerer Röhren. Für Hochspannung müssen sie nicht völlig evakuiert sein, sondern ein indifferentes Gas unter dem Druck einiger Zentimeter Quecksilber enthalten. Für Meßzwecke eignet sich diese Anordnung nicht, wohl aber für stärkere Ströme von einigen Ampere.

Zeitmessung und Zeitschaltung. Zur Messung von mäßig großen Zeitintervallen auf weniger als 1 sec genau dienen die Stoppuhren (vgl. S. 308). Sie werden durch Drücken oder Schieben eines Knopfes in Gang gesetzt, angehalten und wieder auf Null gestellt, gehen etwa $^1/_2$ bis 1 Tag lang und sind gewöhnlich in $^1/_5$ sec geteilt. Dem Umgang des großen Sekundenzeigers entspricht dann 1 Minute, die vollen Minuten zeigt ein besonderes kleines Zifferblatt. Sie werden auch mit Teilung in $^1/_{10}$, $^1/_{50}$, $^1/_{100}$ sec

[1]) Vgl. H. RICHTER und H. GEFFCKEN, Z. techn. Physik 7, 601.

[2]) Man kann sie erhöhen durch Hintereinanderschaltung eines feinen und eines groben Relais.

[3]) Vgl. dazu die kleine Schrift von GÜNTHER-SCHULZE, Die dielektrische Festigkeit (bei KÖSEL u. PUSTET, München-Kempten), 1924.

[4]) Solche Röhren liefert z. B. HEINZ BAUER in Jena; Unterbrechungsvorrichtungen resp. Relais dieser Art F. KÖHLER u. R. GÖTZE in Leipzig; große Formen
& BRAUN in Frankfurt a. M.

in Dezimalteilung hergestellt, und zwar mit Werkauslösung oder der leichter ansprechenden Zeigerauslösung[1]).

Bei Betätigung durch die Hand kommt ein Einfluß des „persönlichen Fehlers“ zur Geltung, dieser liegt in der Größenordnung von 0,1 sec; die Zeitdifferenz zwischen Auslösung und Arretierung wird dadurch um mehrere Hundertstel Sekunden unsicher. Für die feineren Uhren ist deshalb stets automatische (elektrische) Schaltung anzuwenden, derart, daß diese durch den zu messenden Vorgang selbst oder zugleich mit diesem durch eine gemeinsame Steuerung besorgt wird (s. u.). Der Fehler ist dann viel kleiner und die Auslösung mit der Hand bedenkenfrei, ebenso wenn man umgekehrt mittels der Uhr den Versuchsvorgang einleitet und abbricht (Zeitschaltung, s. u.).

Die Ein- und Ausschaltung der Uhr durch den Versuchsvorgang wird nur selten vorkommen. Dagegen kann man umgekehrt die Uhr zur Schaltung des Vorganges benutzen, wenn sie eine Kontaktvorrichtung hat, und ferner bestehen zahlreiche Möglichkeiten dafür, beide zugleich von einem gemeinsamen Steuerapparate her auszulösen und zu sperren.

Den Elektromagneten, der die Uhr steuert, läßt man meist gegen den Druckknopf wirken. Das erfordert ziemlich große Kraft, und die dadurch bewirkten Erschütterungen des Werkes können zu Fehlern Veranlassung geben. Besser ist die Hemmung der „Unruhe“, die schon durch einen ganz leisen Druck erfolgt. Man führt dazu seitlich einen kleinen Stift mit Anschlag durch das Gehäuse, der beim Eindrücken die Regulierspirale eben berührt, beim Nachlassen sie freigibt[2]).

Die gemeinsame Schaltung wird dann dadurch bewirkt, daß der Hilfsapparat einen Stromweg schließt und öffnet, der entweder als Teil zu mehreren parallelen Kreisen gehört oder seinerseits auf einen Unterbrecher mit mehreren Einzelleitungen wirkt (Elektromagnetanker mit mehreren Kontakten).

Den dritten Druck auf den Aufziehknopf der Uhr, welcher den Zeiger in die Nullstellung zurückbringt, kann man zur Schaltung eines weiteren Stromkreises benutzen (etwa um einen Galvanometerstrom zu schließen).

[1]) Die Uhren mit Werkauslösung lasse man bei Nichtgebrauch unaufgezogen liegen. Die absolute Angabe muß bei jeder Uhr vor der Benutzung kontrolliert werden. man vergleicht hinreichend lange Zeiten mit der Anzeige einer Präzisionsuhr.

Neue Formen haben die für viele Zwecke bequeme Einrichtung des Doppelzeigers (splitting index), die außer der Gesamtzeit auch beliebige Teile davon besonders zu messen erlaubt.

[2]) H. LUX (Mech.-Ztg. 1911, 57; Feinmechanik 1, 90. 1922). Stoppuhren mit eingebauter elektrischer Auslösung liefert J. JAQUET in Basel.

Dann muß natürlich durch eine Sperrvorrichtung dafür gesorgt sein[1]), daß die anderen Kreise nicht wieder mit betätigt werden. Ein Schalter für Handauslösung, der so verwendet werden kann, wurde von A. Eucken[2]) beschrieben.

An Stelle der Uhr ist verwendbar eine Fallmaschine nach dem Atwood-Prinzip. Die Zeitdauer wird je nach Übergewicht und Kontaktdistanz beliebig eingestellt. Empirische Eichung ist jedoch ratsam. Einfacher und leichter zu beschaffen ist ein Quecksilberserienschalter, ein Glasrohr mit Platinkontaktspitzen von bekannten Entfernungen und Quecksilber, das durch einen Hahn oder eine Kapillaröffnung mit regelbarer

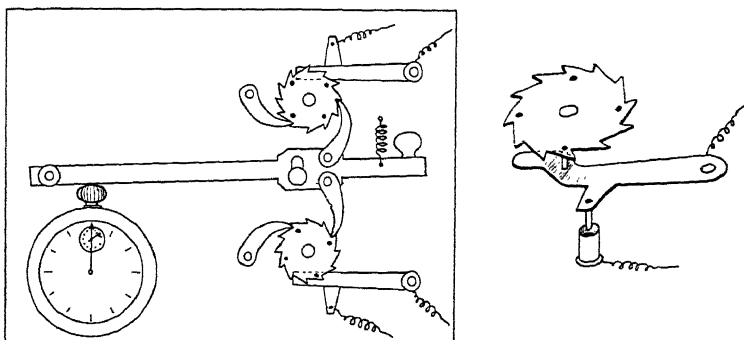



Fig. 402. Synchronschaltung von Uhr und Stromkreisen

Geschwindigkeit ausläuft[3]). Man kann natürlich die Anordnung umkehren und das Quecksilber durch Überdruck von unten einströmen lassen. Dies ist vielleicht vorteilhafter, weil Quecksilberkontakte sicherer auf Schließung ansprechen als auf Öffnung[4]). Soll der Kontaktschluß eine Unterbrechung bewirken, so legt man noch ein Relais ein.

Ein sehr brauchbarer Apparat für solche Zwecke ist der schon erwähnte[5]) von H. Lux.

[1]) Dazu eignet sich gut ein besonders vorgerichtetes Zahnrad, wie es bei dem eben erwähnten Apparat von H. Lux verwendet wird.

[2]) Handb. d. Experimentalphysik VIII, 1, S. 77. 1929. Ein diesem sehr ähnlicher Apparat, der im Leipziger Physikal.-Chem. Institut seit einigen Jahren benutzt wird, erlaubt die Einschaltung des dritten Kreises unmittelbar nach der des zweiten bereits bei dem zweiten Druck. Sein Schema zeigt oben die Fig. 402.

[3]) Bennewitz, Z. physikal. Ch. 125, 111. 1927.

[4]) Kontakte aus festen Metallen verhalten sich umgekehrt, man verwende sie für genaue Versuche nur als Öffner.

[5]) Anm. 2 S. 534. Über einen von einer astronomischen Uhr gesteuerten Apparat für große Genauigkeit vgl. H. J. Johnston (J. Opt. Soc. Am. 17, 381. 1928.) Über astronomische Uhren vgl. L. Ambronn, Astronom. Instrumentenkunde (Berlin, J.

Einmalige Schließung und Öffnung der Stromkreise erlaubt auch ein Pendel[1]). Für sehr kurze Zeiten (von 0,5 sec abwärts) dient der von HELMHOLTZ angegebene Pendelunterbrecher[2]) oder eine Kondensatoranordnung (Fig. 403). Ein Kondensator K wird dauernd durch eine Stromquelle E geladen und seine Spannung an einem Elektrometer S (vgl. Kap. 22) abgelesen. Unterbricht man die Zuleitung a, so beginnt er sich über den großen Widerstand W zu entladen, nachfolgende Unterbrechung von b hemmt auch diesen Vorgang. Aus der Differenz $E_a - E_e$ der in Volt ausgedrückten Elektrometerausschläge, dem Widerstande W (in Ohm) und der Kapazität F (in Farad) des Kondensators ergibt sich das Zeitintervall zu $z = \frac{F \cdot (E_a - E_e)}{E_a} \cdot W$ Sekunden[3]).

Weiterhin sind ganz allgemein rotierende Trommeln (Kymographien) brauchbar[4]). Diese werden entweder mittels eines guten Uhrwerkes oder eines konstant laufenden Motors[5]) mit bekannter Geschwindigkeit gedreht und tragen auf dem Umfange voneinander isoliert beliebig viele parallele Kontaktstreifen von passender Länge, auf denen Kontaktdoppelfedern schleifen, die zu den erforderlichen Stromleitungen führen, die eine von ihnen zum Uhrschalter[6]). Zur Zeitmessung kann in Anordnung auch eine elektromagnetisch angetriebene Stimm-

403. Zeitmessung durch Kondensatorentladung

[1]) Vgl. KEESOM u. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden Nr. 143. 1914.

· TH. EDELMANN, München.

[3]) Näheres z. B. bei CRANTZ, Ballistik; s. a. WEIGERT u. KELLERMANN, Z. physikal. Ch. 107, 5. 1923.

[4]) Über Kymographien findet sich Näheres in Handbüchern der physiologischen Versuchstechnik. Hersteller: ZIMMERMANN in Leipzig.

[5]) Über Motoren konstanter Umdrehungszahl vgl. Kap. 5, S. 141. Die Umdrehungsgeschwindigkeit eines konstant laufenden Wechselstrommotors wird direkt benutzt bei dem „Sekundenmesser" von SIEMENS & HALSKE, der auf $\pm$ 0,03 sec. genau arbeitet.

[6]) Vgl. BEHRENS u. DRUCKER, Z. physikal. Ch. 113, 93. 1924.

gabel[1]) dienen. Diese schreibt auf dem berußten Trommelmantel einen Wellenzug, dessen Anfang und Ende mit Hilfe des durch einen Kontaktstreifen laufenden Stromes markiert werden. Zahl der Wellen, Länge des Kontaktstreifens und Schwingungszahl der Gabel ergeben die Zeitdauer, die leicht auf 0,01 sec. genau festgestellt werden kann.

Führt einer der Stromkreise zu einem Galvanometer, so müssen seine Kontakte thermokraftfrei sein. Man überzeuge sich stets davon, daß dies der Fall ist.

Periodische Zeitschaltung. In sehr einfacher Weise lassen sich längere Zeiträume mittels einer gewöhnlichen Weckeruhr einstellen. Man verlängert (Fig. 404) auf der Rückseite der Uhr U die Achse durch einen Metallstab A und führt diesen frei durch die Mitte einer fest aufgestellten, aber auswechselbaren Kreisscheibe S aus isolierendem Materiale, in Randpartien. Kleine Sektoren K aus Metall von beliebiger Breite und Distanz eingelassen sind. Diese werden untereinander und mit einer Seite des Stromkreises verbunden. Zur anderen führt eine auf die verlängerte Achse aufgesetzte Schleiffeder s. Solange die Uhr läuft, schließt sie den Strom jedesmal über eine Kontaktbrücke[2]).

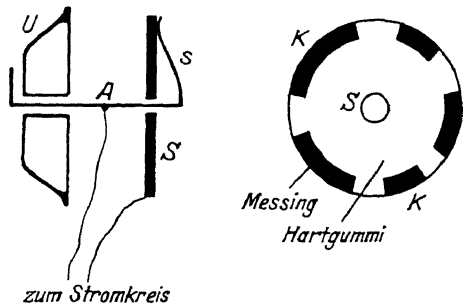



Fig. 404. Weckeruhr mit Zeitschalter

Die Anordnung arbeitet je nach Durchmesser der Scheibe und Güte der Uhr mit einem Fehler von einigen Sekunden. Größere Genauigkeit über lange Zeiträume geben die teuren großen Standuhren mit Schaltwerk[3]). Intervalle von Minuten oder größeren Bruchteilen solcher sind sehr genau durch Stoppuhren mit Kontaktvorrichtung einzustellen[4]).

[1]) E. Horn, Diss. Leipzig 1927; Drucker, Z. physikal. Ch. 130, 673. 1927. Gute Stimmgabeln liefert Max Kohl in Chemnitz.

[2]) Vgl. Drucker, Helios 28, 313. 1922.

[3]) Astronomische Uhren werden jetzt für periodische Schaltung mit einer Elektronenrohranlage (vgl. Kap. 17) verbunden, derart, daß die Pendelperiode durch Kapazitätseffekte auf diese übertragen wird; vgl. H. Mahnkopf, Z. Geophysik 5, 49, 1929; P. Lejay, Deutsche Uhrmacherzeitung 1928, 23 u. 43, 899, 981; H. : u. H. Geffcken, Uhrmacher-Woche 1929, 48.

[4]) Auch solche werden von J. Jaquet in Basel geliefert (Nr. 301).

An ihrer Stelle ist eine rasch umlaufende Trommel mit Kontaktkranz (vgl. S. 536) oder ein langsam umlaufender Unterbrecher[1]) verwendbar. Die Genauigkeit ist geringer als die der Uhren und muß kontrolliert werden, dagegen kann man größere Frequenzen herstellen.

Solche erzielt man in einfacher Weise auch durch eine Stimmgabel, die am Ende des Schenkels eine gegen ein Blech wirkende Kontaktspitze trägt und am besten elektromagnetisch betrieben wird. Derartige Instrumente sind im Handel; man muß sie von Zeit zu Zeit eichen, etwa mit Hilfe einer JAQUETschen Präzisionssekundenuhr. Die Kontaktspitze der Stimmgabel läßt sich durch Übertragung der Schwingungen auf ein Elektronenrohrsystem (vgl. Kap. 17) ersetzen[2]).

Für viele Zwecke kann die Stimmgabel durch den billigen Apparat (nach Fig. 405) ersetzt werden. Als Oszillator dient eine Mundharmonikazunge Z für tiefe Töne. Man lötet auf das Ende einen leichten Draht D, befestigt das Ganze an den Deckel eines kleinen Windkastens K und bläst Druckluft (mit dem Wassergebläse oder einem Ventilator) durch. Dieser kleine Apparat arbeitet etwa auf 0,02 sec genau und kann auch zur Zeitregistrierung dienen, wenn man den Draht als Schreibhebel auf einer berußten Trommel arbeiten läßt.

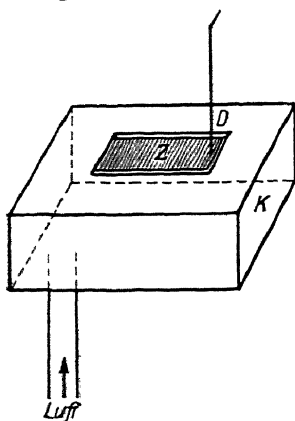



Fig. 405.

Prinzipiell ist auch jeder elektrische Apparat brauchbar, der rhythmische Schwingungen erzeugt (z. B. Elektronenröhren vgl. Kap. 17).

Bei allen Anordnungen, welche häufig und rhythmisch unterbrechen, ist zu erwägen, ob die hierdurch verursachte Stromschwankung nicht wechselstromartig die übrige Versuchsanordnung stören kann; umgekehrt ist es möglich, Wechselstromeffekte zur periodischen Schließung von Stromkreisen zu verwenden[3]).

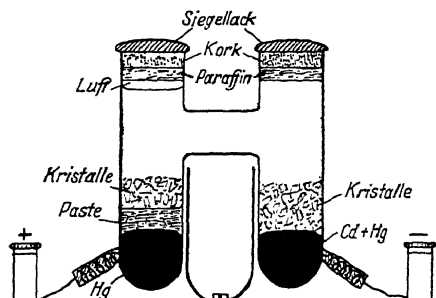
[1]) Eine solche Anordnung für gleichzeitige Betätigung mehrerer Stromkreise durch mit Kontaktvorrichtungen versehene Scheiben, welche auf einer Achse sitzen und gegeneinander verstellt werden können, bei E. SPITALSKY, Z. Elektrochem. 30, 491. 1924. Vgl. auch oben Anm. [2]).

[3]) Bei direkter Verwendung des Wechselstromes für einen Gleichstromapparat ist ein Ventil einzuschalten (vgl. S. 486).

Fünfzehntes Kapitel

Elektromotorische Kraft

Das Cadmiumnormalelement[1]. Zur Herstellung genau bekannter elektromotorischer Kräfte dienen sog. Normalelemente, von denen das Cadmiumelement das zweckmäßigste ist.

Die Herstellung eines Cadmiumelements geschieht folgendermaßen: Man füllt in ein H-förmiges Gefäß (Fig. 354), dessen beide Schenkel mit geschützten (vgl. S. 173) Platinzuführungsdrähten versehen sind, einerseits reines, trockenes Quecksilber, andererseits Cadmiumamalgam ein. Das Cadmiumamalgam wird durch Zusammenschmelzen von 1 Gewichtsteil käuflichem reinem Cadmium (über Prüfung und Reinigung s. w. u.) und 7—8 Gewichtsteilen reinem Quecksilber hergestellt. Das Amalgam ist bei 100° flüssig, erstarrt aber bei Zimmertemperatur zu einem Brei. Hierauf bereitet man sich eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung durch etwa halbstündiges Verreiben von käuflichem reinem kristallisiertem Cadmiumsulfat ($CdS_4O + {}^8/_3\ H_2O$) mit Wasser in einer Reibschale. Erwärmen ist wegen des äußerst geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit unwirksam. Zur Herstellung der gesättigten Lösung ist etwa 1 Teil Wasser auf 1 Gewichtsteil kristallisierten Salzes erforderlich[2].

g. 406.

Man läßt das ungelöste Cadmiumsulfat einigermaßen absitzen und gießt die gesättigte Lösung zu weiterem Gebrauch ab. Eine andere Portion wird mit Mercurosulfat, etwas Quecksilber und der gesättigten Cadmiumsulfatlösung verrieben, worauf man absitzen läßt, die gesättigte Cadmiumsulfatlösung abgießt, durch neue ersetzt, wieder verreibt und auf diese Weise das Mercurosulfat von allen leichter löslichen Verunreinigungen, sowie

[1]) Vgl. Jaeger, Normalelemente (Halle, bei Knapp, 1902), wo Theorie, Praxis und ausführliche Literaturzusammenstellung; ferner Jaeger u. Lindeck, Z. Instr. 21, 33. 1901; Z. physikal. Ch. 35, 98. 1900; Jaeger, Z. Instr. 20, 308. 1900.

[2]) Hat man öfter solche Lösung nötig, so ist es wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Salzes zweckmäßig, sie über festen Kristallen vorrätig zu halten.

Mercurisulfat, nach Möglichkeit befreit. Mit dem Brei von Mercurosulfat, Quecksilber und Cadmiumsulfat (der sog. Paste) wird das Quecksilber etwa 5 mm hoch bedeckt. Die beiden Schenkel und das Verbindungsrohr werden hierauf mit etwa erbsengroßen Cadmiumsulfatkristallen und der gesättigten Cadmiumsulfatlösung angefüllt. Die beiden Schenkel werden mit paraffinierten Korkscheiben verschlossen, wobei man Sorge trägt, daß ein kleines Luftbläschen erhalten bleibt, da anderenfalls in heißen Sommermonaten das Gefäß gesprengt werden kann. Man verschließt zu diesem Zweck zunächst den einen Schenkel, bringt durch Neigen etwas Luft darunter und verschließt erst darauf den zweiten. Auf das Korkscheibchen kommt ein Siegellackverschluß. Das Verschließen kann auch durch Abschmelzen geschehen.

Das ganze Element wird, wie die Figur zeigt, auf einen Träger gesetzt, wozu auch ein passend ausgeschnittener Kork dienen kann. Die Drähte werden an Klemmschrauben befestigt. Bleihaltiges Einschmelzglas ist nach Möglichkeit zu vermeiden, wenigstens darf es nicht schwarz (reduziert) sein.

Bei Anwendung von käuflichen „chemisch reinen" Reagentien betragen die durch Verunreinigungen bedingten Abweichungen vom Normalwert höchstens $\pm$ 0,2 Millivolt. Die gefährlichste Verunreinigung ist die des Cadmiums durch Zink, wodurch die E. K. zu groß ausfällt und erst nach langer Zeit sich der richtigen nähert. Eine einfache Prüfungsmethode besteht nach MYLIUS und FUNK[1]) darin, daß man das Cadmium in einem offenen Porzellantiegel schmilzt und die Oxyddecke mittels eines Glasstäbchens durchbricht; enthält das Cadmium mehr als 0,01% Zink, so bilden sich keine farbigen Oxydringe. Über elektrolytische Reinigung siehe daselbst. Eine Verunreinigung des Quecksilbers durch Cd-Amalgam ist streng zu vermeiden. Über Reinigung des Quecksilbers vgl. S. 192. Im allgemeinen genügt zweimaliges Schütteln mit saurer Mercuronitratlösung; das Destillieren oder die elektrolytische Reinigung sind meist überflüssig. Man prüft das Quecksilber, indem man seine E. K. gegen elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes (S. 481) Quecksilber bestimmt. Als Elektrolyt dient mit überschüssigem Mercurosulfat geschüttelte verdünnte Schwefelsäure. Mercurosulfat ist manchmal mit Mercurisulfat verunreinigt, das beim Verreiben mit Quecksilber nicht vollständig reduziert wird. Alle diese Umstände, sowie eine etwaige unvollständige Sättigung der Cadmiumsulfatlösung, bewirken, daß die elektromotorische Kraft frisch zusammengestellter Elemente manchmal um 1 Millivolt zu groß ausfällt. In dem Maße, wie alle freiwilligen Vorgänge ablaufen, nähert sich die E. K.

[1]) Z. anorg. Ch. 13, 157. 1897. Hochreines Cadmiummetall liefert

ihrem definitiven Wert, den sie meist schon nach 48 Stunden bis auf etwa 0,3 Millivolt erreicht. Das Dunkelwerden des Mercurosulfats im Lichte bedingt keine erhebliche Änderung des elektromotorischen Kraft.

Die Korngröße des Mercurosulfats ist bei den käuflichen Präparaten ziemlich stark verschieden; dieser Umstand kann Differenzen von mehr als 0,1 Millivolt verursachen. Ein Präparat[1]), das in dieser Beziehung ausreichend definiert ist, erhält man durch langsames Eintropfen von salpetersauerer Mercuronitratlösung in mäßig konzentrierte Schwefelsäure bei 80 bis 100°.

Sehr grobes Korn ohne Gegenwart feinerer Teile verursacht langsame Temperatureinstellung.

Merkliche Fehler können entstehen, wenn die Lösung nicht frei von Sauerstoff ist[2]) Man verwende deshalb luftfreies Wasser oder reinige die Cadmiumsulfatlösung vor weiterer Verwendung durch Kochen oder Durchleiten von Wasserstoff. Ein geringer Zusatz von Schwefelsäure (bis etwa 0,002 molar) ist vorteilhaft, da er die Einstellungsgeschwindigkeit sowohl bei der Herstellung wie bei Temperaturänderung vergrößert, ohne die Spannung erheblich zu verändern[3]). Größere Konzentrationen erhöhen die Spannung proportional[4]).

Die elektromotorische Kraft eines Elementes mit stets gesättigter Lösung folgt zwischen 15° und 25° der Formel

$$E_t = 1{,}0183 - 0{,}00004\,(20° - t°)\ \text{int. Volt}$$

oberhalb 35° wird die Abweichung von der Linearität merklich.

Die WESTON-COMPAGNIE liefert Elemente ohne festes Cadmiumsulfat, deren Lösung bei 4° gesättigt ist, d. h. rund 43% $CdSO_4$ enthält. Der Temperaturkoeffizient ist dann praktisch gleich Null, die Spannung 1,0187 Volt[5]).

[1]) v. STEINWEHR, Z. Elektrochem. **12**, 358. 1906; Z. Instr. **25**, 205. 1905. Dieses Präparat liefert — unter Kontrolle der Reichsanstalt — die Firma DE HAEN in Seelze b. Hannover; vgl. weiterhin W. C. VOSBURGH u. M. EPPLEY, J. Am. chem. Soc. **45**, 2268. 1923; **46**, 104. 1928; **47**, 1255. 1925.

[2]) G. HULETT, Physic. Rev. **27**, 3611. 1908; WOLFF u. WATERS, Bl. Bur. Stand. **4**, 29. 1907; OBATA, Pr. Phys. Math. Soc. Japan (3) **2**, 232. 1920; **3**, 136. 1921; W. C. VOSBURGH u. M. EPPLEY, J. Am. chem. Soc. **45**, 2268. 1923; **146**, 104. 1924; **47**, 1255. 1925; M. RANDALL u. H. A. STONE, ebenda **51**, 1745. 1929; W. S. NIEDERHAUSER u. G. A. HULETT, ebenda **51**, 2327, 2345. 1929.

[3]) Solchen Elementen wird zwar kein Eichschein ausgestellt, sie sind aber durchaus verläßlich.

[4]) Vgl. VOSBURGH u. EPPLEY, l. c.; W. JAEGER, Normalelemente.

[5]) VOSBURGH u. EPPLEY, l. c. Die älteren Werte 1,0186 und 1,0190 beruhen auf anderen Werten der gesetzlichen Einheiten (vgl. Kap. 14, S. 472).

Für manche Zwecke ist der innere Widerstand der beschriebenen Elemente (500—5000 Ω je nach der Schichtdicke der Paste und der Größe der Kristalle) zu groß. Man läßt dann die Cadmiumsulfatkristalle fort und wählt die Paste über dem Quecksilber nur 1 mm dick; ferner wird man den Querschnitt des Elements zweckmäßig vergrößern. Fig. 407 zeigt eine einfache, allerdings nicht transportable Form, die leicht aufzubauen ist[1]). Eine Kristallisierschale von etwa 12 cm Weite mit zylindrischer Wand wird mit Paraffin ausgegossen, so daß der Boden eben wird. Bevor dieses erstarrt, setzt man eine kleinere und weniger hohe Schale von 8 cm Weite ein. Den ringförmigen Außenraum füllt man etwa 1 cm hoch mit Quecksilber und bringt darauf etwas Mercurosulfat und Cadmiumsulfatlösung. In die innere Schale bringt man das Amalgam und setzt in dieses, bevor es erstarrt, ein Glasrohr mit Platindrahtspitze ein. Dann bedeckt man das Amalgam mit festen Kristallen[2]), füllt, ohne das Mercurosulfat aufzurühren, bis über den Rand der kleinen Schale mit Lösung auf und verschließt mit einem großen paraffinierten Kork, der ein eben solches Glasrohr zur Verbindung mit dem Quecksilber trägt und ein Loch hat, welches leicht über das erste Rohr gleitet und später mit Paraffin fest verschlossen wird. In die Röhren kommen die Ableitungsdrähte. Ein solches Element verträgt starke Belastung und kann ohne Nachlassen der Spannung über 1000 Ohm geschlossen werden. Sein innerer Widerstand ist kleiner als 10 Ohm.

Fig. 407.
Normalelement für starke Beanspruchung

Soll das gewöhnliche Element (s. o.) transportiert werden, so ist es zweckmäßiger, an Stelle des Quecksilbers eine amalgamierte Platinelektrode zu verwenden. Auf die Paste *a* (Fig. 408), in welche diese Elektrode eingelegt ist, kommt eine Schicht gereinigter, mit mehrfach gewechselter gesättigter Cadmiumsulfatlösung gewaschener Asbest- oder Glaswolle *b*, welche

Fig. 408.
Transportable Form I

[1]) Eine andere Form bei E. BOSE, Z. Elektrochem. 6, 457. 1900; Z. physikal. Ch. 34, 758. 1900

[2]) Diese können auch wegbleiben, vgl. S. 541.

durch eine durchlochte Porzellanscheibe *c* und den Glasstab *d* festgehalten wird[1]).

Eine andere praktisch bewährte Form zeigt Fig. 409. Man schnürt den einen Schenkel des Gefäßes (vgl. Fig. 406) bei *A* etwas ein, so daß dort ein paraffinierter Kork *K* sitzen kann. Durch diesen ist ein unten geschlossenes Glasrohr *R* geführt, das bei *u* und *o* je ein Loch hat und so bemessen ist, daß es oben an dem Verschlußkork anliegt. Bei *u* ist es lose mit reiner Watte gestopft. Man füllt den rechten unteren Teil wie sonst mit Quecksilber, Paste und Lösung, reinigt bei *A*, setzt dort den Kork *K* ein und dichtet ihn mit Paraffin. *R* ist vorher mit der Lösung blasenfrei zu füllen. Eine Luftblase darf und soll unterhalb *K* bleiben. Das Verbindungsrohr füllt man mit Glaswolle — am besten aus Hartglas. Das auf der linken Seite einzufüllende Amalgam wird durch einige in das Glas eingedrückte Nasen *N* gestützt. Weiterhin verfährt man wie gewöhnlich. Auch solche Elemente können ohne jeden Nachteil auf den Kopf gestellt oder geschüttelt werden[2]).

Fig. 409.
Transportable Form II

Die maximale Stromstärke, die ein kleines Cadmiumelement mit festen Kristallen dauernd ohne Änderung der elektromotorischen Kraft um mehr als 0,5 Millivolt vertragen kann, beträgt bei den durchschnittlichen Dimensionen (etwa 2 cm² Elektrodenfläche) etwa 0,1 Milliampere. Durch Kurzschluß verdorbene Elemente erholen sich allmählich. Bei Elementen mit sehr großem inneren Widerstand schadet Kurzschluß natürlich weniger.

Früher ausschließlich im Gebrauch, neuerdings durch das Cadmium- und das Weston-Element fast vollständig verdrängt ist das Clark-Normalelement, das aus zehnprozentigem Zinkamalgam, Zinksulfat in gesättigter Lösung, Mercurosulfat und Quecksilber besteht. Über die Herstellung siehe Jaeger l. c.

Die E. K. ist $1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}000007\,(t - 15)^2$ int. Volt. Der Temperaturkoeffizient ist also erheblich größer als der des Cadmiumelements; zudem zeigt die elektromotorische Kraft ein starkes „Nachhinken" bei Temperaturänderungen.

---

[1]) Derartige Normalelemente können der Physik.-Techn. Reichsanstalt zur Prüfung und Beglaubigung eingesandt werden.

[2]) Sie werden von R. Götze und von F. Köhler in Leipzig geliefert, auf Wunsch mit Eichschein der P. T. R.

Bei etwa 38° erfolgt die Umwandlung von $SO_4 \cdot 7H_2O \longrightarrow$ zu $SO_4 \cdot 6H_2O$; die Formel darf also bei dieser Temperatur nicht mehr gebraucht werden.

Ein gut (auf 0,1 Millivolt) definiertes Normalelement läßt sich auch aus Quecksilber-Kalomel, $\left(\text{Na Cl}\frac{n}{1} + \text{HCl}\frac{n}{4}\right)$, $PbCl_2$, Pb-Amalgam (zweiphasig) zusammenstellen. Seine elektromotorische Kraft ist

$$0{,}5304 + (t - 30°)\, 0{,}00013 \text{ Volt}$$ [1]).

Für viele Zwecke sehr bequem sind Elemente mit einer E. K. von gerade 1 Volt. Ihre Elektroden sind gleichfalls Zink und Quecksilber; das letztere ist mit Kalomel überschichtet und mit einer konzentrierten Lösung von Zinkchlorid von 1,409 spezifischem Gewicht bedeckt; der Zinkstab ist amalgamiert. Das Zinkchlorid ist gewöhnlich basisch; man versetzt die etwas zu konzentrierte wässerige Lösung tropfenweise so lange mit Salzsäure, bis sich der weiße Niederschlag eben gelöst hat; auch ist es nützlich, die Lösung einige Tage mit Zinkschnitzeln stehen zu lassen, um Spuren von *Cadmium*, die häufig vorhanden sind, auszufällen. Besser als Auflösen von festem Chlorzink ist Umsetzen von Zinksulfat mit Chlorbarium in heißer Lösung und Filtrieren nach der Abkühlung. Man erhält auf diese Weise auf etwa 1% den Wert von einem Volt. Einige Tage nach erfolgter Zusammenstellung vergleicht man das Element mit einem Cadmiumnormalelement und bestimmt die etwaige Abweichung. Durch Verdünnen der Zinkchloridlösung erhöht sich die elektromotorische Kraft, durch Konzentrieren verkleinert sie sich; danach kann man, wenn man will, vorhandene Abweichungen beseitigen. Der Temperaturkoeffizient ist klein, er beträgt nur + 0,00007 Volt pro Grad. Die Elemente bleiben sehr lange konstant[2]).

Endlich kann für Messungen von mittlerer Genauigkeit ein halbentladener Akkumulator (E. K. = 2,0 Volt) als Vergleichselement dienen[3]).

Messung elektromotorischer Kräfte. Direktes Verfahren. Da der Ausschlag eines Galvanometers bei gegebenem Widerstand innerhalb bestimmter Grenzen der elektromotorischen Kraft proportional ist, so kann man solche einfach aus den mit Fernrohr und Skala beobachteten Ausschlägen bestimmen, wenn man unmittelbar vor- oder nachher den durch ein Normalelement bewirkten bestimmt. Um etwaige Verschiedenheiten in den Wider-

---

[1]) BABIŃSKI, Diss. Leipzig 1906.

[2]) Vgl. OSTWALD, Z. physikal. Ch. 1, 403. 1887.

[3]) Über Abhängigkeit der E. K. von Säurekonzentration, Temperatur und Ladungszustand siehe DOLEZALEK, Theorie des Bleiakkumulators (Halle, bei KNAPP, 1901); THIBAUT, Z. Elektrochem. 19, 81, 1913.

ständen unschädlich zu machen, ferner um die E. K. der Elemente durch die Stromentnahme möglichst wenig zu ändern, wird in den Stromkreis ein sehr großer Widerstand eingeschaltet. Man nimmt daher ein möglichst empfindliches Galvanometer und schaltet so viel Widerstand ein, bis der Ausschlag eine passende Größe erlangt. Die hierzu erforderlichen großen Widerstände, die um ein Megohm (10^6 Ohm) herum liegen, stellt man sich nach S. 924ff. her.

Darf man den Widerstand der zu messenden Kette nicht vernachlässigen, so schaltet man sie gleichzeitig mit dem Normalelement ein, und zwar einmal dahinter, das zweitemal dagegen. Ist π die zu messende E. K., π_0 die des Normalelementes, und sind a und b die beiden Ausschläge, so ist $a:b = (\pi + \pi_0):(\pi - \pi_0)$ und daher

$$\pi = \pi_0 \frac{a+b}{a-b}.$$

Dieses Verfahren empfiehlt sich nicht, wenn π und π_0 nahe einander gleich sind.

Ein anderes Verfahren, welches von Widerständen ganz unabhängig ist, besteht darin, daß man einen Kondensator mit der zu messenden elektromotorischen Kraft verbindet und ihn dann durch das Galvanometer entladet. Man liest den ersten Ausschlag des möglichst ungedämpften Galvanometers ab, da man es hier nicht mit dauerndem Strom, sondern mit einmaliger Entladung zu tun hat. Die Abtrennung des Kondensators von der Kette und seine Verbindung mit dem Galvanometer muß möglichst schnell geschehen; auch soll das Galvanometer nur einen Augenblick angeschlossen sein, damit der Einfluß des Rückstandes vermieden wird. Auch diese Methode verlangt ein empfindliches, nicht zu rasch schwingendes Galvanometer[1]). Vgl. auch S. 490 „ballistische Galvanometer".

Gleichfalls unabhängig von Widerständen sind die Messungen von Potentialen mit Hilfe elektrostatischer Elektrometer, z. B. des S. 498 beschriebenen Quadrantelektrometers. Man verfährt so, daß man den Ausschlag, welchen ein Normalelement gibt, mit dem der zu untersuchenden Kette vergleicht, nachdem man sich der Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Ausschlag versichert hat.

Das Kapillarelektrometer eignet sich zu diesem Zweck weniger, weil die Proportionalität zwischen Ausschlag und elektromotorischer Kraft nur

[1]) Näheres bei KOHLRAUSCH, W. JAEGER, MAYER, WERNER (vgl. S. 413), BEANS u. OAKES, J. Am. chem. Soc. 42, 2116. 1920; BEANS u. WALDEN, ebenda 50, 2673. 1928; DAVIS, OAKES u. SALISBURY, Ind. eng. Chem. 15, 182. 1923; DAVIS u. DAVIDSON, J. Am. chem. Soc. 50, 2053. 1928; G. JONES u. B. A. KAPLAN, ebenda 50, 1845. 1928.

innerhalb sehr enger Grenzen besteht. Die sehr große Kapazität ist meist nicht störend, dagegen ist zu beachten, daß es zu seiner Betätigung eines dauernden Stromes bedarf, der allerdings bei genügend enger Kapillare äußerst klein ist, meist kleiner als beim Galvanometer, jedoch keineswegs unmeßbar klein, wie bei gut isolierten elektrostatischen Elektrometern. Es steht also in dieser Hinsicht zwischen dem Quadrantelektrometer und dem Galvanometer.

Bei dieser Gelegenheit mag darauf hingewiesen werden, daß die Stromentnahme eine sehr wichtige Rolle bei der Messung elektromotorischer Kräfte spielt. Geringe Mengen elektromotorisch wirksamer Verunreinigungen werden bei Stromentnahme relativ rasch verbraucht werden, dagegen ihren vollen Einfluß ausüben, wenn der dauernde Stromverbrauch verschwindend gering ist. Man kann also an demselben Element, je nach dem Stromverbrauch, ganz verschiedene elektromotorische Kräfte messen. Die Verhältnisse liegen also hier ganz analog dem Verhalten flüchtiger Verunreinigungen bei der statischen und dynamischen Dampfdruckmessung (S. 279 ff.). Auch für die Wahl der einen oder anderen Meßmethode sind dieselben Gesichtspunkte maßgebend. Je geringer die Menge der Stoffe ist, deren elektromotorisches Verhalten geprüft werden soll, je leichter sich die E. K. durch Stromentnahme ändert, um so geringer muß die Stromentnahme sein. Umgekehrt wird man für passenden Stromverbrauch sorgen, wenn der Einfluß von elektromotorisch wirksamen Verunreinigungen eliminiert werden soll. Das allgemeinste Instrument wäre mithin ein Quadrantelektrometer mit variablem Nebenschluß.

Messung elektromotorischer Kräfte nach dem Kompensationsverfahren. Sehr viel zweckmäßiger als die oben beschriebenen Verfahren sind die, welche die Messung der elektromotorischen Kraft auf eine solche des Widerstandes zurückführen. Das Prinzip dieser Methoden ist von POGGENDORFF in seiner Kompensationsmethode gegeben und von DU BOIS-REYMOND vervollkommnet worden. Man setzt der zu messenden elektromotorischen Kraft eine meßbar veränderliche Potentialdifferenz entgegen und verändert diese so lange, bis beide sich aufheben. Die Kompensation kann an einem eingeschalteten Galvanometer oder Elektrometer erkannt werden, die also hier nur als Galvanoskop resp. Elektroskop dienen.

Das Schema der Anordnung ist in Fig. 410 gegeben. E ist eine konstante Kette, deren elektromotorische Kraft größer als die zu messende sein muß; sie ist durch den Widerstand ab geschlossen. Die zu messende Kette π ist durch ein Galvanometer oder Elektrometer mit a verbunden[1]);

[1]) Man kann auch π statt a zu einem zweiten Schleifkontakt c' führen. Die Spannung ist dann durch $c'c$ gegeben. Über andere Varianten vgl. Kap. 19.

ein beweglicher Kontakt c wird so lange an dem Widerstande ab bewegt, bis das Meßinstrument Null zeigt. Eine Wiederholung dieser Bestimmung mit dem Normalelement ergibt den gewünschten Wert, indem sich π und die elektromotorische Kraft π_0 des Normalelements verhalten wie die Widerstände ac und ac_0, bei welchen beide Ketten kompensiert waren. Das Verfahren beruht darauf, daß das Potential von dem bei a angenommenen Nullwert nach b ansteigt, und zwar proportional dem Bruchteil ac des gesamten Widerstandes; man findet daher, wenn $E > \pi$ ist, stets irgendwo

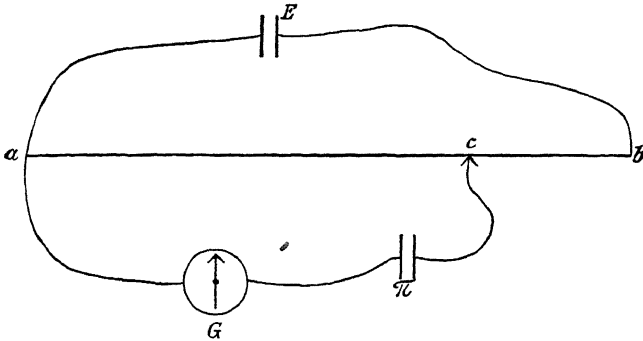



Fig. 410. Kompensations-Schaltung

zwischen a und b einen Potentialwert, welcher gleich π ist, vorausgesetzt, daß die gleichnamigen Pole von π und E miteinander verbunden sind.

Als Anzeigeinstrument empfiehlt sich das Kapillarelektrometer (vgl. Kap. 14, S. 500). Haben die Ketten sehr große Widerstände oder wird Empfindlichkeit unterhalb 0,0001 Volt verlangt, so muß man ein Spiegelgalvanometer benutzen. Neuerdings wird vielfach empfohlen mit Zeigergalvanometern zu arbeiten. Von diesen sind aber nur die besten Fabrikate mit hängendem Zeiger dem Kapillarelektrometer bezüglich Stromempfindlichkeit gleichwertig, ihre Einstellungsgeschwindigkeit ist wesentlich kleiner. Die Empfindlichkeit läßt sich durch Verstärkereinrichtungen erhöhen, z. B. durch Elektronenröhren (vgl. Kap. 17).

Der Widerstand ab muß so gewählt sein, daß die E. K. des Primärelements E durch den dauernden Strom nicht wesentlich geändert wird. Bei Verwendung eines Akkumulators von etwa 10 Amperestunden Kapazität aufwärts (oder zweier hintereinander geschalteter größerer Cupron-Elemente) genügt ein Widerstand von 10 bis 25 Ohm, den man z. B. durch einen meterlangen Meßdraht aus 0,15 bis 0,1 mm dicken Platiniridiumdraht erhält.

Da man Millimeter direkt ablesen, Zehntel schätzen kann, so kann man bei Verwendung eines Akkumulators (E.K. = 2 Volt) 2 Millivolt direkt

ablesen, 0,2 Millivolt schätzen, vorausgesetzt, daß das Instrument G genügend empfindlich ist. Diese Genauigkeit genügt in den meisten Fällen. Ist eine größere Genauigkeit erwünscht, z. B. bei elektrischen Temperaturmessungen, so bedient man sich des verlängerten Meßdrahtes (S. 511 oben), dessen Widerstand man nach S. 511 unten zweckmäßig auf eine runde Anzahl Ohm gebracht hat[1]).

Daß auch in diesem Fall die Einstellung den richtigen Bruchteil der gesamten E. K. ergibt, ist aus Fig. 411 ersichtlich. Wenn M die Stellung des Kontaktes auf dem Meßdraht aMb ist, bei welcher im Zweige AxM kein Strom fließt, dann kann die Verbindung AxM unterbrochen werden, ohne daß die Stromleitung in aMb und aNb eine Änderung erleidet. Zwischen der Stelle N des Nebenschlusses, für die $\frac{aN}{aM} = \frac{bN}{bM}$ und der Stelle M des Meßdrahtes herrscht aber keine Potentialdifferenz, wir können uns also M und N durch einen Draht verbunden denken, ohne daß die Stromlosigkeit in AxM gestört wird[2]).

Fig. 411.
Meßdraht mit Nebenschluß

Auch der abgekürzte Meßdraht (S. 511) läßt sich zu Potentialmessungen verwenden. Wenn 60 cm von 100 cm Draht ausgespannt sind, so kann man von einem Akkumulator direkt bis zu 1,2 Volt abzweigen und messen. Hat man eine größere E. K. zu messen, z. B. 1,4 Volt, so schaltet man ein Normalcadmiumelement dagegen und mißt die Differenz von etwa 0,4 Volt.

Es ist zu beachten, daß die E. K. eines Akkumulators, der längere Zeit offen gestanden hat, in der ersten Zeit nach Stromschluß etwas sinkt, um dann relativ konstant zu bleiben. Man beginnt daher die Messungen

[1]) Näheres über Schaltungen dieser Art für Genauigkeiten auf fünf Stellen bei BODLÄNDER, Z. angew. Ch. 1901, 409; BABINSKI, Diss. Leipzig 1906. Die Bestimmung des der Kompensation gegen eine bekannte Spannung entsprechenden Widerstands- kann ersetzt werden durch Variieren eines nur im Kreise des Arbeits- liegenden Widerstandes, bis Kompensation eintritt; und Messung des Spannungsabfalles im Hauptkreise durch ein eingeschaltetes als Spannungsmesser geeichtes Amperemeter (vgl. BOSE, Physikal. Z. 2, 152. 1900; LINDECK u. ROTHE, Z. Instr. 20, 293. 1900.

[2]) Noch deutlicher erkennt man dies, wenn man sich Meßdraht und Nebenschluß gleichlang und durchweg in metallischer Berührung, d. h. als einen dicken Draht denkt.

erst etwa 10 Minuten nach Schließen des primären Stromes und läßt während einer Versuchsreihe den Primärstrom dauernd geschlossen. In jedem Fall sucht man von Zeit zu Zeit — am besten vor und nach jeder Messung — die Stellung des Kontaktes, welche dem Normalelement entspricht.

Bei Verwendung von weniger konstanten Primärelementen, z. B. von LECLANCHÉ, muß der Widerstand entsprechend größer gewählt werden. Man verwendet in solchen Fällen bequemer dekadische Widerstandssätze von insgesamt 1000 Ohm Widerstand. In Fig. 412 sind zwischen den Kontakten der linken Seite je 10 Ohm, zwischen den Kontakten der rechten Seite je 100 Ohm eingeschaltet. Die Kontakte brauchen nicht absolut widerstandsfrei zu sein, da durch sie bei der definitiven Messung kein Strom fließt, können also aus federnden Messinghülsen, die auf konische Messingstifte passen, hergestellt sein. In der Figur bestehen zwischen a und b $\frac{540}{1000}$ der Potentialdifferenz, die zwischen den Endklemmen vorhanden ist. Wie ersichtlich, kann man nur in Sprüngen von $\frac{1}{100}$ dieser Potentialdifferenz fortschreiten. Die Tausendstel müssen daher ähnlich wie bei der Waage geschätzt werden, indem man den 10er Stöpsel auf zwei benachbarte Kontakte setzt, zwischen denen sich der richtige Wert befindet, und aus den Ausschlägen des Galvanometers oder Elektrometers (nach beiden Seiten) den richtigen Wert interpoliert.

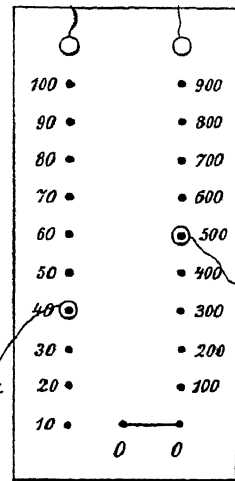



Fig. 412.
Kompensation mit sprunghafter Veränderung

Direkt erhält man die Tausendstel in der Anordnung von RICHARDS (Fig. 413). Links sind 9×100 Ohm (AB), rechts 11×10 Ohm (CD). Parallel zu 2×10 Ohm der rechten Seite sind 10×2 Ohm (EF) geschaltet, so daß der Gesamtwiderstand 1000 Ohm beträgt. Beim Verschieben des Stöpsels K um einen Kontakt ändert sich die abgezweigte Potentialdifferenz um $\frac{1}{1000}$ des Wertes, der zwischen den Endklemmen AD herrscht. In Fig. 413 sind also 0,374 der gesamten Potentialdifferenz eingeschaltet. Nach demselben Prinzip können auch Vorrichtungen hergestellt werden, die direkt die Zehntausendstel abzulesen gestatten. Die Kontaktstellen G und H, durch die ein dauernder

Strom fließt, müssen natürlich widerstandsfrei sein, die Kontaktstellen I und K brauchen es wiederum nicht zu sein.

Mit etwas größeren Mitteln erreicht man ähnliches, wenn man zwei übereinstimmende Widerstandssätze R_1 und R_2 nebeneinander schaltet (Fig. 414), und durch sie den Strom des Arbeitselements schließt. Hat man zunächst aus R_2 alle Stöpsel entfernt, und in R_1 alle eingesetzt, so wird das ganze Potentialgefälle in R_3 liegen, und gegen π die Potentialdifferenz Null geschaltet sein. Entfernt man nun aus R_2 Stöpsel und setzt sie auf die entsprechenden Stellen in R_1, so verhält sich die gegen π geschaltete Potentialdifferenz zu der Gesamtpotentialdifferenz wie der in R_1 eingeschaltete Widerstand zu dem Gesamtwiderstand, und man kann innerhalb der Abstufungen des Wider-

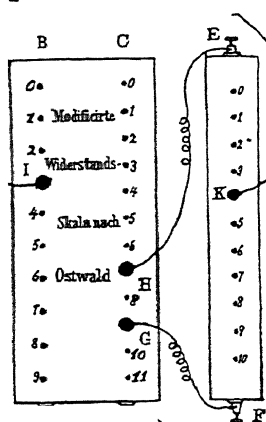



Fig. 413.
Kompensation mit
Nebenschluß

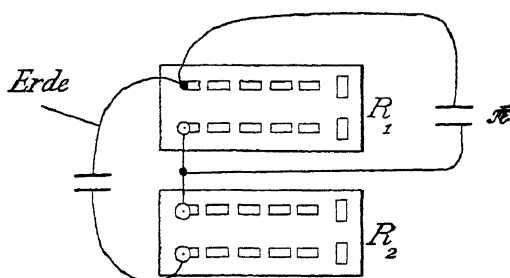



Fig. 414.
Substitutionsschaltung mit konstantem
Gesamtwiderstand

standssatzes jeden Bruchteil von R_2 nach R_1 verlegen. Es ist dasselbe Prinzip wie bei dem ausgespannten Draht mit Schleifkontakt, welches erfordert, daß der gesamte Widerstand des Stromkreises konstant ist.

Auf ähnlichen Einrichtungen, wie sie den in Fig. 413 und 414 dargestellten Apparaten zugrunde liegen, beruhen die sog. „Kompensationsapparate" von RAPS resp. FEUSSNER[1]).

Als „Nullinstrument" ist für die weitaus meisten Zwecke als Kapillarelektrometer sehr geeignet. Um während des ersten orientierenden Aufsuchens der richtigen Kontaktstelle das Kapillarelektrometer nicht zu ver-

[1]) Ausführliches über Rheostatenformen und -schaltungen bei HAUSRATH u. KRÜGER, Helios 15, Heft 46 ff. 1909; s. a. W. JAEGER, Elektr. Meßtechnik. Große Kompensationsapparate, die 6 Stellen liefern, werden von O. WOLFF, SIEMENS & HALSKE, LEEDS & NORTHRUP und anderen Firmen gebaut. 5 Stellen liefert die S. 512 Anm. 2 erwähnte Stöpselmeßbrücke.

derben (S. 501) und das zu messende Element nicht zu polarisieren, wird der Elektrometerschlüssel zunächst immer nur momentan niedergedrückt.

Obgleich es in der richtigen Stellung des Kontaktes einerlei ist, in welcher Richtung das Kapillarelektrometer in den Kreis eingeschaltet ist, so bieten doch, während des Aufsuchens der Nullstellung, die in Fig. 415 gezeichneten Schaltungen, bei denen der negative Pol des zu messenden Elementes mit dem kapillaren Quecksilber verbunden ist, gewisse Vorteile.

Fig. 415. Schaltung des Kapillarelektrometers

Ist die zu messende E. K. sehr klein und ist man zudem über das Vorzeichen im Unsicheren, so schaltet man sie zusammen mit dem Cadmiumnormalelement in den Stromkreis (Fig. 416) und zieht nachher die E. K. des Cadmiumelements (mit richtigem Vorzeichen) ab. Zur Kontrolle kann man derartige kleine E. K. einmal gegen das Cadmiumelement, einmal gleichgerichtet mit demselben verbinden. Die Einstellungen liegen dann symmetrisch zu beiden Seiten der Einstellung, welche das Cadmiumelement allein ergibt.

Um das Normalelement abwechselnd mit dem zu messenden Element einschalten, ferner das zu messende Element mit dem Normalelement in mannigfacher Weise kombinieren zu können, dienen zweckmäßig kleine Schaltvorrichtungen aus Quecksilberkontakten. In Fig. 417 bedeutet S die Schaltvorrichtung, bestehend aus einem Paraffin- oder Holzbrettchen mit drei Quecksilbernäpfen 1, 2 und 3; $a \dots f$ sind amalgamierte Nadeln oder Kupferbügel nach S. 482; M der Meßdraht mit Akkumulator A; K das Kapillarelektrometer mit dem Taster T (S. 502, Fig. 369); N das Normalelement; X das zu messende Element.

Fig. 416. Differenzmessung bei kleinen Spannungen

Die offenen Quecksilberkontakte ersetzt man besser durch geschlossene, vgl. S. 482, Fig. 350—352.

An dieser Stelle können auch gewöhnliche Hebelumschalter dienen, wenn sie sauber gearbeitet sind, also richtigen Kontakt geben[1]).

Ein anderes Schaltschema, welches jede beliebige Verbindung rasch herzustellen erlaubt, zeigt Fig. 418.

[1]) Auch kann man vielfach mit den jetzt überall erhältlichen kleinen federnden Kontaktstöpseln („Bananenstecker") arbeiten, deren jeder dann an eine besondere Leistungsschnur angeschlossen wird, wenn sie vorher auf Zuverlässigkeit für schwache Gleichströme geprüft sind.

Bei der Verbindung der Kontakthebel auf *a* in *I* und *d* in *II* ist das Normalelement eingeschaltet; sind *b* und *c* geschlossen, so ist nur die Zelle eingeschaltet, deren Richtung mittels der Kreuzwippe umgekehrt werden kann, die Verbindung auf *a* und *c* schaltet die Zelle in Serie mit dem Normalelemente, bei der Verbindung auf *b* und *d* ist alles unterbrochen.

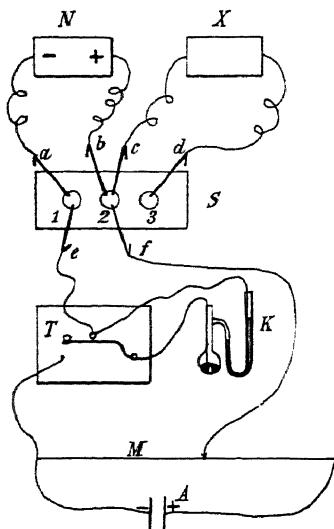



Fig. 417.
Schaltlatte für Einzel- und

Im allgemeinen werden die Zuleitungsdrähte im Elektrometerzweige im Interesse der Beweglichkeit sehr dünn zu nehmen sein. Ihr Widerstand kommt gegenüber dem Widerstand des Kapillarelektrometers und dem der zu messenden Zelle meist nicht in Betracht. Hat dagegen die zu messende Zelle einen sehr großen Widerstand (mehrere tausend Ohm), so wird das Kapillarelektrometer träge und wegen etwaiger Nebenschlüsse (bedingt durch Isolationsfehler) auch unempfindlicher. Man muß in solchen Fällen für möglichst gute Isolation sorgen und verfährt so, daß man das Elektrometer längere Zeit in den Stromkreis eingeschlossen hält und dann plötzlich in sich schließt; das Aufzucken des Quecksilbers ist hierbei besser zu beobachten als das langsame Steigen beim Einschalten in den Stromkreis.

Ein empfindliches Nullinstrument ist bei kleinem Widerstande das Spiegelgalvanometer. Um das Galvanometer nicht zu verderben und hauptsächlich um die zu messende Stelle nicht zu polarisieren, schaltet man auch hier während des Suchens der Nullstellung einen großen Widerstand vor,

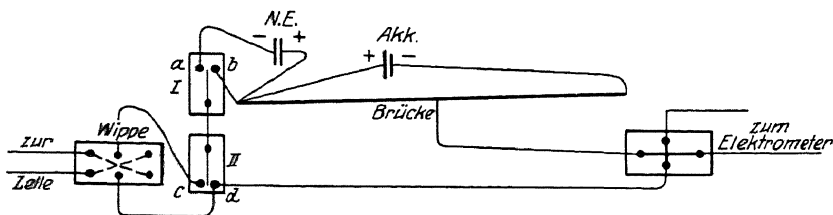



Fig. 418. Einzel- und Differenzmessung mit Stromwender

den man in dem Maße verkleinert, als man sich der richtigen Stellung nähert.

Manche Zellen und Elektroden sind je nach der Stromrichtung verschieden polarisierbar. Man erkennt dies daran, daß man eine verschiedene

Einstellung des Kontaktes erhält, je nachdem man die Nullstellung von links oder von rechts kommend erreicht. Näheres siehe weiter unten.

Allgemeines über Potentialunterschiede. Die Potentialunterschiede elektromotorisch wirksamer Kombinationen setzen sich additiv aus so viel voneinander unabhängigen Gliedern zusammen, als Berührungsstellen verschiedener Stoffe vorhanden sind. Von solchen Potentialunterschieden sind die zwischen verschiedenen Metallen bei konstanter Temperatur in Summa gleich Null. Zwischen Lösungen sind sie größer, doch lassen sie sich durch verschiedene Mittel in engen Grenzen halten (s. w. u.). Die größten Potentialunterschiede finden sich an der Grenze von Metallen und Elektrolyten.

Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyt hängt von dem Vorgange ab, der sich an der Elektrode beim Durchtritt von Strom abspielen würde. Dieser Vorgang besteht je nach der Stromrichtung aus einer Oxydation oder einer Reduktion. Die Elektrode, an welcher der positive Strom in den Elektrolyten tritt (bei stromliefernden Elementen der negative Pol), die sich oxydiert, oder an der ein Oxydationsvorgang stattfindet, heißt die Anode, die andere Kathode.

Jeder durch den Strom bewirkte resp. jeder stromliefernde Vorgang an einer Elektrode kann durch eine Gleichung von der Gestalt[1])

I II

dargestellt werden. Hier bedeuten n, m ... die Molarkoeffizienten der Stoffe A, B ..., welche durch Aufnahme von $\nu \cdot 96{,}50 \cdot 10^3$ Coulomb positiver Elektrizität (oder durch Abgabe derselben Menge negativer) Elektrizität in die Stoffe D, E ... mit den Molarkoeffizienten p, q ... übergehen. Umgekehrt kann das System II durch Aufnahme derselben Menge negativer (oder durch Abgabe positiver) Elektrizität in das System I übergehen. Das System I ist die niedrigere Oxydations- und die höhere Reduktionsstufe im Vergleich zu dem System II. Der obere Pfeil entspricht mithin einem Kathoden-, der untere einem Anodenvorgang[2]).

Für den Betrag der E. K. sind die Konzentrationen derjenigen Stoffe maßgebend, deren Menge bei Stromdurchgang zu- oder abnimmt. Man erhält daher definierte elektromotorische Kräfte nur dann, wenn die Konzentrationen der maßgebenden Stoffe ebenfalls definiert sind.

[1]) Unter F ist hier die Elektrizitätsmenge von $96{,}50 \cdot 10^3$ Coulomb verstanden (vgl. S. 473).

[2]) Beispiele vgl. HABER, Z. Elektrochem. 7, 1043. 1901.

Die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration[1]) wird bei verdünnten Lösungen durch die Formel dargestellt

$$\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{0{,}0001985 \cdot T}{\nu F} \log \frac{C_A^n \cdot C_B^m \cdots}{C_D^p \cdot C_E^q \cdots} \text{ Volt},$$

wo $\pi_{\text{Elektrode}}$ das Potential der Elektrode, $\pi_{\text{Elektrolyt}}$ das Potential des Elektrolyten, π_0 den Wert (mit richtigem Vorzeichen) von $\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}}$ für den Fall bedeutet, daß sämtliche am Elektrodenvorgang beteiligten Stoffe in der Konzentration I vorhanden sind; ferner bedeutet T die absolute Temperatur, C_A, $C_B \ldots$ die Konzentrationen der Stoffe A, $B \ldots$

Kürzer kann die Formel folgendermaßen geschrieben werden:

worin α die Molarkoeffizienten der Stoffe der höheren Oxydationsstufe, deren Konzentration durch $C_{\text{h.O.}}$ ausgedrückt sind, β und $C_{\text{n.O.}}$ dieselben Größen der niedrigeren Oxydationsstufe bedeuten[2]).

Man merke sich die qualitative Regel: Eine Elektrode wird reduzierender (unedler, zinkischer), wenn die höhere Oxydationsstufe verdünnt, die niedrigere konzentriert wird; sie wird oxydierender (edler), wenn die höhere Oxydationsstufe konzentriert, die niedrigere verdünnt wird.

Wegen der logarithmischen Abhängigkeit hat die Konzentration nur einen geringen Einfluß auf die E. K. So z. B. braucht eine Zinkionlösung nur auf 8% genau zu sein, wenn die E. K. an einer Zinkelektrode, die in diese Lösung taucht, auf 1 Millivolt definiert sein soll.

Umgekehrt erfordert also die Feststellung einer Ionenkonzentration mittels elektromotorischer Kräfte eine sehr genaue Definition und Messung der elektrischen Kombination.

Für den Betrag der E. K. kommen die Konzentrationen nur derjenigen Stoffe in Betracht, welche umkehrbar durch den Strom gebildet oder zerstört werden. Häufig setzen sich die primär entstandenen Stoffe nicht freiwillig umkehrbar zu anderen um; die

[1]) *Hierunter ist nicht die Gesamtkonzentration des Elektrolyten zu verstehen,* sondern nach der „klassischen" Theorie der Elektrolyte das Produkt aus Gesamtkonzentration und Dissoziationsgrad, d. h. die Konzentration des Ions, nach der „modernen" Lehre die „Aktivität", das Produkt aus Gesamtkonzentration und „Aktivitätskoeffizient". Dies ist auch bei allen folgenden Formeln zu beachten, die hier stets nach der „klassischen" Theorie geschrieben sind.

[2]) Näheres siehe Haber l. c.

Konzentration dieser letzteren hat dann keinen wesentlichen Einfluß auf die E. K. Beispiele sind Sulfate, die bei der elektrolytischen Oxydation von Sulfiten, ferner Chromsalze, die durch Reduktion von Chromaten entstehen, aber keinen merklichen Einfluß auf die E. K. ausüben. Viele Elektroden zeigen dementsprechend je nach der Stromrichtung eine verschiedene E. K. Sehr wesentlich ist hierbei die Stromdichte: je geringer diese ist, um so ähnlicher werden beide entgegengesetzten Vorgänge, um so „umkehrbarer" wird die Elektrode. Zu einer guten Definition der E. K. ist stets erforderlich, daß der Elektrodenvorgang bei den zur Messung verwendeten Stromdichten umkehrbar ist. In bezug auf den Grad der Umkehrbarkeit zeigen verschiedene Elektroden die größten Unterschiede.

Eine für die Messung wichtige Eigenschaft der Elektroden ist ihre Polarisierbarkeit, d. h. die Veränderlichkeit der E. K. durch den Strom infolge der Konzentrationsänderung der maßgebenden Stoffe in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Die Polarisierbarkeit ist um so kleiner, je größer die Konzentration der maßgebenden Stoffe ist, je geringer die Stromdichte, je besser die Vermischung und je größer die sog. elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Ob die Elektrode bei den verwendeten Meßströmen als umkehrbar und unpolarisierbar angesehen werden kann, erkennt man unter anderem daran, daß bei der Messung der E. K. nach der Kompensationsmethode die Nullstellung des Kontaktes unabhängig davon ist, ob man sie von links oder von rechts kommend erreicht.

Die Polarisierbarkeit und Umkehrbarkeit spielt auch bei Nullmethoden, wo die Zelle im „stromlosen" Zustand gemessen wird, eine Rolle, denn hier kommt, abgesehen von den unvermeidlichen Nebenschlüssen, noch der Umstand in Betracht, daß die Nullstellung dem Wesen nach nie vollständig sein kann, und daß ihrer Auffindung probeweise Einstellungen vorausgehen, bei denen durch die zu messende Zelle Strom geht.

Sind an der Elektrode mehrere Oxydationsmittel resp. Reduktionsmittel vorhanden, die miteinander nicht im Gleichgewicht sind, wenn die an der Elektrode vorhandenen Stoffe untereinander resp. mit dem Elektrodenmaterial reagieren können[1]), so ist die E. K. durch den numerisch vorwiegenden Elektrodenvorgang bedingt. Welcher von den möglichen Vorgängen vorwiegt, hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten, also von den Konzentrationen, den Vermischungsbedingungen, der Temperatur, den Ent-

[1]) Besteht dagegen an der Elektrode chemisches Gleichgewicht, so stehen die verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmittel auch im elektromotorischen Gleichgewicht.

ladungsgeschwindigkeiten, dem Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Stromdichte ab[1]). So z. B. zeigt eine amalgamierte Zinkelektrode in Chromsäure das elektromotorische Verhalten des Zinkes, während eine Chromelektrode in Chromsäure sich wie ein edles Metall verhält, trotzdem in beiden Fällen sicher kein Gleichgewicht vorhanden ist; Kupfer in Kupferchloridlösung verhält sich so, als ob es in eine Kupferchlorürlösung getaucht wäre; ein Gemenge von Jod und phosphoriger Säure (die aufeinander reagieren) verhält sich gegen Platin elektromotorisch wie Jod.

In derartigen Fällen erhält man eine mit der Zeit veränderliche E. K. und man muß von Fall zu Fall überlegen, welcher Wert dem Vorgange entspricht, den man messen will (vgl. auch S. 546).

Die vorstehenden Überlegungen müssen bei jeder Messung einer E. K. in Betracht gezogen werden, wenn aus der Messung irgendwelche weiteren Schlüsse gezogen werden sollen.

Metallelektroden[2]). Am besten definiert sind elektromotorische Kräfte, welche der Reaktion Metall $+ \nu F \rightleftarrows$ Metallion entsprechen. Das Elektrodenmaterial beteiligt sich in diesem Fall an der Reaktion, und es muß daher für eine gut definierte Oberfläche gesorgt werden. Im allgemeinen geben elektrolytisch niedergeschlagene Metalle übereinstimmende Resultate, doch ist ihr elektromotorisches Verhalten häufig einigermaßen abhängig von der Art der Herstellung des Niederschlages, insbesondere kann zu hohe Stromdichte beim Niederschlagen zu Abweichungen Veranlassung geben; ferner macht es häufig einen Unterschied, ob die Metalle auf Platin oder auf dasselbe Metall niedergeschlagen werden.

Durch Vergrößerung der Oberfläche wird die Polarisierbarkeit verringert, die Konstanz vergrößert. Nach RICHARDS und LEWIS[3]) ist es daher vorteilhaft, die Metallelektrode (oder eine Platinelektrode) mit dem Pulver desselben Metalls zu umgeben.

Metalle, die unedler als Quecksilber sind, wendet man vorteilhaft in Gestalt von Amalgamen an. Gesättigte Lösungen der Metalle in Quecksilber geben die gleiche E. K. wie das reine Metall; in diesem Fall erhält man eine definierte E. K. schon durch ein einfaches Amalgamieren des Metalls. Auch verdünnte Amalgame nähern sich in ihrem Verhalten den reinen Metallen, doch ist das elektromotorische Verhalten von der Konzentration

[1]) Näheres darüber bei LUTHER, Z. Elektrochem. 13, 289. 1907; LUTHER u. BRISLEE, physikal. Ch. 50, 601. 1905 und dort zitierten anderen Autoren.
[2]) NEUMANN, Z. physikal. Ch. 14, 207. 1894.
[3]) Z. physikal. Ch. 28, 8. 1899.

der Amalgame abhängig[1]). Amalgame kann man entweder direkt durch Auflösen des Metalls in Quecksilber herstellen, oder auch, und das ist in vielen Fällen bequemer, durch Elektrolyse, indem man durch eine Lösung, die das fragliche Metall als Salz enthält, einen Strom mittels einer Kathode von Quecksilber und einer Anode von Platindraht (vgl. S. 560) leitet (BERZELIUS). Aus Messungen der Stärke und Dauer dieses Stromes kann man die Menge des ausgeschiedenen Metalles nach dem FARADAYschen Gesetz berechnen.

Über Elektroden aus nichtamalgamierbaren Metallen, besonders Eisen, vgl. RICHARDS und BEHR[2]).

Als Elektrolyt dient bei Metallelektroden eine Lösung, welche das Metallion in bestimmter Konzentration enthält, da nach S. 553 die E. K. nur

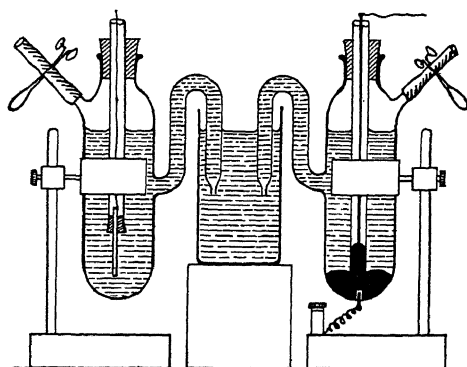



Fig. 419. Kette aus zwei Halbelementen mit Zwischenlösung

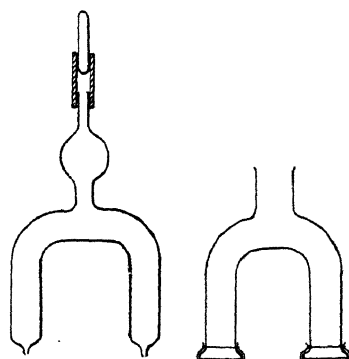



Fig. 420. Verbindungsheber

in diesem Falle definiert ist. Je zwei derartige „Halbelemente" werden durch einen geeigneten Elektrolyten, meist konzentrierte Chlorkaliumlösung (s. w. u.) zu einem Element verbunden, dessen E. K. gemessen werden kann. Fig. 419 zeigt den Aufbau eines Elements aus zwei „Halbelementen". Die in der Figur abgebildete Gestalt der Gefäße hat sich gut bewährt, da ein Hebern, wie es bei offenen Gefäßen eintritt, vermieden wird und andererseits die Gefäße nach dem Zurücksaugen der Flüssigkeit aus dem gebogenen Rohr ohne Gefahr geöffnet werden können[3]). Will man sich gegen Verunreinigung vom Zwischengefäß aus noch besser schützen, so kann man in den Heber einen Glashahn einschalten (vgl. Erläuterungen zu Fig. 420).

[1]) Literatur in den Abh. d. „Deutschen Bunsengesellschaft", Hefte 5, 6 und 10.

[2]) Z. physikal. Ch. 58, 301. 1907.

[3]) Über Elemente mit feuerflüssigen Elektrolyten vgl. R. LORENZ, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III; GOODWIN u. WENTWORTH, Physic. Rev. 24, 77. 1907; u. R. MÜLLER im Handb. d. allgemeinen Chemie Bd. VIII (1929/30).

Falls die Lösungen hohen Widerstand haben, macht man die Heberröhren recht weit — man kann bis zu 10 mm gehen.

Über eine Vorrichtung zum Ausspülen des Heberrohrs vgl. WILSMORE und DANNEEL[1]). Das Füllen des gebogenen Rohres geschieht durch Blasen in das mit Quetschhahn versehene Ansatzrohr. Das linke Halbelement in der Fig. 419 ist mit einer Metallelektrode versehen, die aus einem Draht besteht, welcher in ein Glasrohr eingekittet ist, weil die Berührungsstelle von Metall, Flüssigkeit und Atmosphäre zu Störungen Veranlassung gibt. In manchen Fällen kann das Material des Kittes Störungen verursachen. Es ist dann besser, das Metall an einen durch das Glas geführten Platindraht zu befestigen und darauf elektrolytisch einen Überzug herzustellen. Das rechte Halbelement enthält Quecksilber oder ein Amalgam; die Zuleitung besteht entweder aus einem in den Gefäßboden eingeschmolzenen Platindraht (vgl. dazu S. 172), oder aus einem Platindraht, der in ein Glasrohr eingeschmolzen ist, welches mit Quecksilber gefüllt wird. (Die Figur zeigt beide Formen.)

Werden offene Elektrodengefäße benutzt, so sind zur Verbindung (entfettete) Baumwoll- und Asbestdochte in mannigfacher Weise anwendbar[2]). Zur elektrolytischen Verbindung können auch Heberröhren von der obenstehenden Gestalt dienen (Fig. 420). Sollen Heberwirkungen vermieden werden, so füllt man die Verbindungsröhren oder zum mindesten deren Enden mit elektrolytischer Agar- oder Gelatinegallerte; auch kann man die Enden des Rohres mit feuchtem Pergamentpapier oder porösen Porzellanplatten schließen und mit Kitt dichten. Das Füllen des Rohres, welches in diesem Fall nicht sehr eng sein darf, geschieht durch den Stutzen. Einfach und sicher wirkt ein über den Docht (Bindfaden) gezogener Gummischlauch mit Quetschhahn[3]).

Die beiden Elektrodengefäße können auch durch ein mit Hahn versehenes Rohr verbunden werden. Wenn der Hahn von Fett befreit ist, so kann er während der Messung geschlossen bleiben, da die kapillare Flüssigkeitsschicht meist genügenden Kontakt herstellt.

Indessen ist der Widerstand dann oft so groß, daß das Elektrometer an Empfindlichkeit verliert. Man verwendet besser — bei offenem Hahn — eine Anordnung nach Fig. 426, S. 563, welche luftdichte Verbindungen hat

[1]) Z. Elektrochem. 10, 685. 1904.

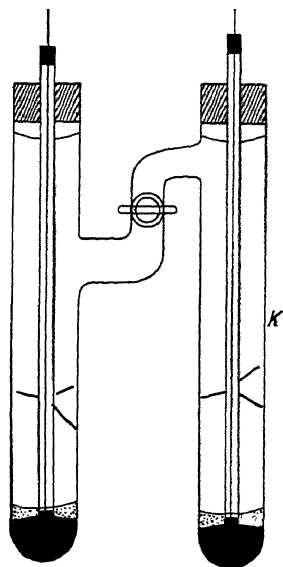
[2]) Über das Einführen von Dochten in gebogene Glasröhren siehe Z. physikal. Ch. 14, 59 1892.

[3]) Über eine verwandte Einrichtung vgl. E. MÜLLER, Z. Elektrochem. Praktikum. 4. Aufl., S. 19. (Dresden, Th. Steinkopff, 1924.)

und ebenfalls das Ausfließen gänzlich verhindert[1]). Sollen beide Lösungen einander direkt berühren, also im Zwischengefäße keine dritte „Zwischenlösung" verwendet werden, so wählt man Gefäße nach Fig. 421 und füllt links einschließlich der Hahnbohrung die schwerere Lösung ein. Oben darf der Verschluß nicht luftdicht sein.

Soll das Gefäß im Thermostaten stehen, so gibt man ihm einen „versenkten" Hahn (Fig. 183a, S. 280).

Elektroden aus oxydablen Metallen. Besondere Sorgfalt verlangen oxydable Metalle in verdünnten Salzlösungen. Amalgamiertes Zink z. B. oxydiert sich an der Luft; wird es dann in eine verdünnte Zinksalzlösung gebracht, so löst sich das Oxyd und die Konzentration des Zinkions in der Umgebung der Elektrode ist größer als in dem Inneren der Lösung, und erst in dem Maße, wie die konzentrierte Lösung wegdiffundiert, nähert sich die E. K. ihrem definierten Wert; gleichzeitig tritt die Oxydation durch gelösten Sauerstoff ein[2]). Um den wahrscheinlichsten Wert der E. K. zu erhalten, muß man den gut amalgamierten Zinkstab unmittelbar vor dem Eintauchen in den Elektrolyten durch kräftiges mechanisches Abreiben von der Oxydschicht befreien, für möglichst luftfreien Elektrolyten sorgen und die Durchtrittsstelle des Zinkstabes durch die Oberfläche des Elektrolyten schützen. Trotzdem ist in den meisten Fällen die E. K. leicht um mehrere Millivolt unsicher.

Fig. 421.
Direkte Berührung mit Hahn

Für Messungen, die ganz besonders guten Ausschluß von Sauerstoff verlangen, haben Richards und Forbes eine sehr wirksame Einrichtung angegeben[3]).

Noch schwieriger sind Alkaliamalgamelektroden konstant zu erhalten. Die in Fig. 422 und 423 skizzierte Anordnung hat sich im Leipziger

[1]) Für Messungen an Zellen sehr hohen Widerstandes haben Beans u. J. Am. chem. Soc. 42, 2116. 1920, eine anscheinend sehr brauchbare Methode ausgearbeitet, bei der ein Kondensator durch die Zelle aufgeladen und dann durch ein ballistisches Galvanometer entladen wird (vgl. S. 499).

[2]) Bei genauen Messungen muß die Lösung von einem Strome reinen Wasserstoffes dauernd durchspült werden; vgl. Richards u. Dunham, J. Am. chem. Soc. 44, 678. 1922; Moore, ebenda 43, 81. 1921.

[3]) Z. physikal. Ch. 58, 683. 1907.

Laboratorium als brauchbar erwiesen. Wesentlich ist, daß an der Berührungsstelle von Amalgam und Elektrolyt beide häufig erneuert werden und die Lösung frei von Sauerstoff ist. Das frische Amalgam fließt aus dem Vorratsgefäß als Tropfen aus, wird gemessen und erneuert; gleichzeitig wird die entstehende alkalische Lösung (die zu Änderungen der Potentialdifferenzen Veranlassung geben kann) durch den dauernd fließenden Elektrolyten ständig fortgespült. Auf peinliche Sauberkeit der Elektrodenoberfläche ist zu achten, da die Wasserstoffentwicklung nur an ganz sauberen Oberflächen geringfügig ist. Bei weniger leicht zersetzlichen Amalgamen (Thallium, Barium) genügt die einfachere Anordnung[1]) Fig. 424. Andere Formen in den unten zitierten Arbeiten. Besondere Schwierigkeiten macht Calciumamalgam.

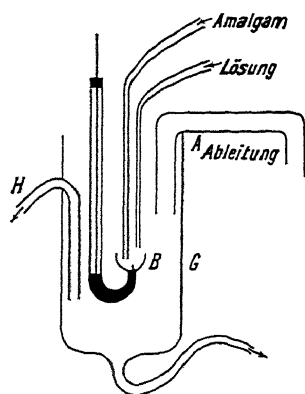



Fig. 422.
Amalgamelektrode mit Becher

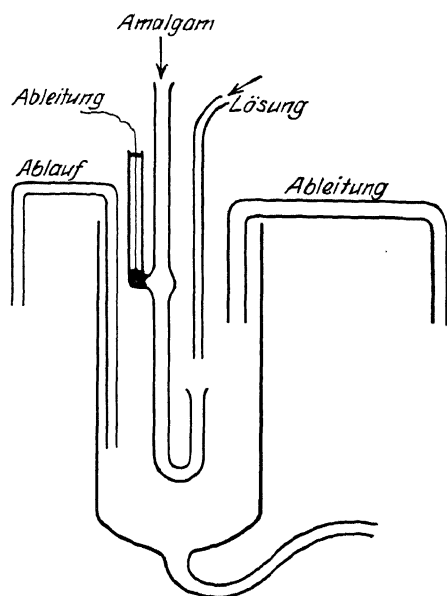



Fig. 423. Amalgamtropfelektrode

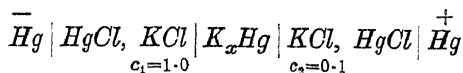
Bei diesem hat sich gezeigt, daß die Größe der Amalgamoberfläche von Bedeutung sein kann[2]). Andere als die hier wiedergegebenen Anordnungen arbeiten mit langsam aber dauernd fließendem Amalgam, und zwar mit kleiner Oberfläche[3]). Die Störungen lassen sich auch vermindern, wenn man

[1]) Vgl. die Zitate S. 557, Anm. 1; über die elektrolytische Bereitung des Amalgams mit dem Apparat von NERNST siehe DRUCKER u. RIETHOF, Z. physikal. Ch. **111**, 1. 1924; siehe ferner TH. W. RICHARDS u. CONANT, J. Am. chem. Soc. **44**, 601. 1922.

[2]) DRUCKER u. LUFT, Z. physikal. Ch. **121**, 307. 1926. Siehe auch LUCASSE, J. Am. chem. Soc. **47**, 743. 1925; FOSBINDER, ebenda **51**, 1345. 1929.

[3]) Vgl. etwa McINNES u. BEATTIE, J. Am. chem. Soc. **42**, 1117. 1920; ÅKERLÖF, ebenda **48**, 1160. 1926; KNOBEL, ebenda **45**, 70. 1923. Weitere Literatur in den Abh. d. Dtsch. Bunsengesellschaft, Heft 10. 1929.

zwei gleiche Amalgamelektroden in Differenzschaltung mit zwei anderen kombiniert, d. h. durch Messung von **Doppelketten**, die dem Schema

$$\overset{-}{Hg} \,|\, \underset{c_1=1\cdot 0}{HgCl,\ KCl} \,|\, K_xHg \,|\, \underset{c_2=0\cdot 1}{KCl,\ HgCl} \,|\, \overset{+}{Hg}$$

entsprechen. Hier erhält man natürlich nicht die Einzelspannungen zwischen Amalgam und Kalomelelektrode, sondern nur deren Differenz, und zwar lautet die zugehörige Formel nach NERNST

$$\varepsilon = 2 \cdot \frac{0{,}0577\ T}{291} \cdot \log c_2$$

wenn n die Wertigkeit und c_1 und c_2 die Ionenkonzentrationen bedeuten.

Fig. 424.
Einfache Amalgamelektrode

Elektroden zweiter Art. Taucht ein Metall in die gesättigte Lösung eines (schwerlöslichen) Salzes, die außerdem ein Salz mit dem gleichen Anion wie der Bodenkörper enthält, so hängt die E. K. dieser Elektrode zweiter Art nur von der Konzentration des Anions ab, da die Konzentrationen der übrigen Stoffe konstant bleiben[1]).

Bei der Herstellung derartiger Elektroden gelten dieselben Vorschriften wie bei der Herstellung der Kalomelnormalelektrode (s. w. u.).

Elektroden dritter Art. Solche entstehen, wenn man **zwei** schwerlösliche Salze zusetzt. Ein Beispiel dafür ist etwa die Kombination Zink, Zinkoxalat, Calciumoxalat, Calciumchlorid. Theoretisch[2]) soll durch das Calciumchlorid die Löslichkeit des Calciumoxalates beeinflußt werden, die dadurch bestimmte Konzentration der Oxalationen die Löslichkeit des Zinkoxalates festlegen. Die gemessene Spannung Zink—Zinkion würde dann erlauben die Konzentration der Calciumionen zu berechnen, und man hätte hierin einen Ersatz für die Elektrode Calcium—Calciumion, jedoch

[1]) Vgl. NERNST, Z. physikal. Ch. 4, 129. 1889; GOODWIN, daselbst 13, 577. 1894; BUGARSZKY, Z. anorg. Ch. 14, 145. 1897.

[2]) LUTHER, Z. physikal. Ch. 27, 364. 1899; LUTHER u. POKORNY, Z. anorg. Ch. 57, 290. 1908.

ist es noch nicht gelungen, eine Kombination aufzufinden, welche den im einzelnen an die Löslichkeiten und allgemein hinsichtlich der Reproduzierbarkeit zu stellenden Anforderungen genügt[1]).

Unangreifbare Elektroden. Oxydierende und reduzierende Gase (H_2, O_2, CO, Cl_2, O_3) sind häufig elektromotorisch wirksam, wenn eine indifferente (meist Platin) Elektrode zum Teil in einen mit dem betreffenden Gase gesättigten Elektrolyten, zum Teil in das Gas selbst taucht. Als Gefäße können die Fig. 425 abgebildeten dienen. Das Gas wird unten bei *e* eingeleitet und tritt oben durch *a* aus. (Über Drosselung s. S. 335.) Die Verbindung erfolgt durch den Ansatz *b* hindurch, wie oben beschrieben (S. 557); der Hahn *c* bleibt nach der Füllung geschlossen. Darf das Gas nicht mit Kautschuk in Berührung kommen, so ist bei *d* ein Glasschliff anzubringen oder eines der S. 290f. angegebenen Mittel zu benutzen. Über dauerndes Durchleiten einer kleinen Gasmenge mittels Tropfpumpe vgl. MUMM[2]).

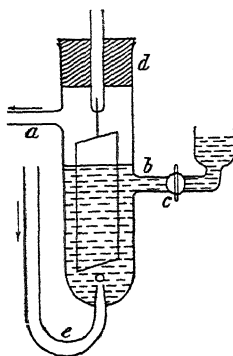



Fig. 425.
Einfache Gaselektrode

Wesentlich ist die Sättigung der Elektrodenoberfläche mit dem Gase. Man erreicht dies schneller, wenn man das Gas an der betreffenden Elektrode elektrolytisch entwickeln kann, doch liegt dann die Gefahr der „Übersättigung" vor, die sich eben so langsam verliert, wie sich das Gleichgewicht beim Sättigen einstellt. Vergrößern der Oberfläche durch Bedecken der Elektroden mit elektrolytisch niedergeschlagenem Palladiumschwarz oder Platinschwarz (s. w. u. im Kapitel: „Elektrische Leitfähigkeit") ist für die Konstanz der Elektroden günstig und beschleunigt auch meist (falls der Niederschlag dünn ist) die Erreichung des Gleichgewichts. Zweckmäßig ist es, Goldelektroden oder in Kaliumgoldcyanidlösung elektrolytisch vergoldete Elektroden mit Platin- resp. Palladiumschwarz zu bedecken, da hierdurch das Hinein- und Herausdiffundieren der Gase in das Innere der Elektrode vermieden wird. Dieser bei Platinelektroden langsam erfolgende Vorgang erlaubt zwar einen Vorrat von Gas in der Elektrode zu sammeln, der die Polarisierbarkeit vermindert, verursacht aber natürlich Verzögerung der Einstellung[3]). Nach ANDREWS[4]) bedarf Palladiumschwarz wegen Um-

[1]) Über die Theorie und Reproduzierbarkeit vgl. M. LE BLANC und O.] Z. Elektrochem. 36, 116, 1930.

[2]) Z. physikal. Ch. 59, 495. 1907; COTTRELL, ebenda 42, 385. 1903.

[3]) Nach BILLMANN u. KLIT, Z. physikal. Ch. 130, 566. 1927 erhält man sehr scharfe Einstellungen mit blanken Elektroden, wenn man der Lösung etwas kolloides Palladium zusetzt. [4]) J. biol. Chem. 59, 475. 1924.

wandlung in eine kristalline Form häufiger Erneuerung. Wesentlich ist auch große Sauberkeit der Elektrodenoberfläche, die bei Platinelektroden durch Behandeln mit einer heißen Lösung von Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure erzielt wird. Um die Elektroden von Resten früherer Gasbeladung mit (H_2, O_2, Cl_2) bis auf geringe Spuren zu befreien, läßt man sie einige Zeit in einem angesäuerten Gemenge von Ferri- und Ferrosalzlösung stehen. Manchmal ist es zweckmäßig, die Elektrode im Gasraum zu belassen und sie erst kurz vor der Messung in die Flüssigkeit zu senken oder sie mit einem ständigen Gasstrom zu umspülen. Alle diese Vorsichtsmaßregeln beziehen sich speziell auf die Gase: Sauerstoff, Kohlenoxyd, wenn eine Genauigkeit von einigen Millivolt erwünscht ist. Wasserstoff stellt sich weit rascher ein und gibt leicht bis auf Bruchteile von 1 Millivolt definierte Werte. Rasch und genau stellt sich auch Chlor an blanken Platinelektroden ein[1]).

Fig. 426. Elektrode mit strömendem Gas und offenen Hähnen

Bei weitem die besten Einstellungen erhält man mit Wasserstoff an Goldelektroden, welche in einer sauren Lösung von 3% Iridiumchlorid mit etwa 0,002 Ampere/cm² einen blanken Überzug von Iridium erhalten haben[2]). Iridiumelektroden stellen sich binnen wenigen Minuten völlig zuverlässig auf 0,0001 Volt ein, wenn sie dauernd von Wasserstoff umspült werden. Dies kann man bequem mit der Kombination der Fig. 426 erreichen, in welcher links die Gaselektrode, rechts eine beliebige andere angeordnet ist. Die beiden Teile sind in das — hier U-förmige — Zwischengefäß eingeschliffen oder in anderer Weise luftdicht eingesetzt; man kann dann das Gas bei offenen Hähnen durchleiten. Eine ähnliche Anordnung für zwei Gaselektroden zeigt Fig. 427. Hier ist das eingeschliffene

[1]) Vgl. z. B. Lewis u. Rupert, J. Am. chem. Soc. **32**, 299. 1911; Gerke, ebenda **44**, 1684. 1922. — Über Brom vgl. Lewis u. Storch, ebenda **39**, 2544. 1917; über Sauerstoff Geard u. Rideal, Trans. Farad. Soc. **19**, 746. 1924.

[2]) Vgl. Lewis, Brighton u. Sebastian, J. Am. chem. Soc. **39**, 2249. 1917; ferner Drucker u. Riethof, Z. physikal. Ch. **111**, 1. 1924; Linhart, J. Am. chem. Soc. **39**, 2601. 1917. Es genügt eine Schichtdicke von 0,001 mm.

Verbindungsstück unten mit Pergament abgedichtet; es kann alsdann durch beide Gefäße dauernd Gas geleitet werden.

Für sehr kleine Flüssigkeitsmengen (etwa 0,1 cm^3) eignet sich das Röhrchen Fig. 428, welches etwa 15 mm lang und 3 mm weit ist. In dieses paßt — mit Schliff oder anderer Dichtung — die stabförmige Elektrode (15 mm Durchmesser), welche entweder aus massivem Metall oder aus Glas mit aufgebrannter Metallschicht (vgl. unten und S. 182) besteht. Man setzt beide Teile zusammen und leitet durch das Ansatzrohr Gas, wobei die Spitze unten in den kleinen mit der Versuchsflüssigkeit gefüllten Becher taucht,

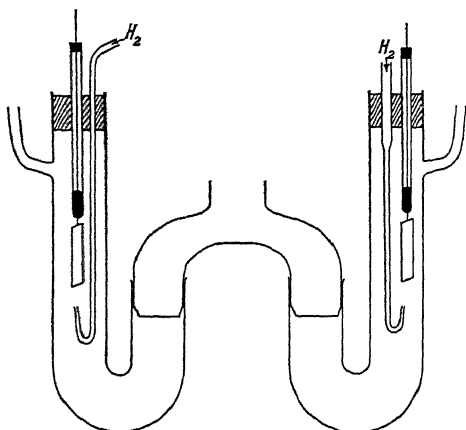



Fig. 427. Element mit zwei Elektroden für strömendes Gas

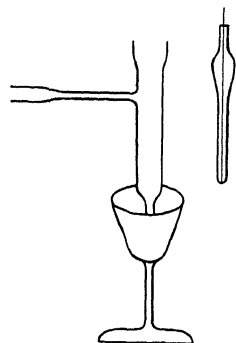



Fig. 428. Gasmikroelektrode

stellt den Gasstrom ab, saugt durch leichtes Drücken auf den Verbindungsschlauch die Lösung bis etwa zwei Drittel Höhe auf und kann dann gegen eine Hilfselektrode messen. Die Wiederholung der Messung braucht nur wenig Zeit[1]).

Sehr vorteilhaft ist die Benutzung von eingebrannten Elektroden aus Platin und besonders Iridium. Die einzubrennende Platinflüssigkeit ist käuflich (vgl. S. 182), die Iridiumlösung erhält man nach WESTHAVER[2])

[1]) C. DRUCKER, ABDERHALDENS Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. III. Tl. A. H. 3. Lfg. 77, 19. Die Form ist später von C. V. TAYLOR u. D. M. WHITAKER, Protoplasma, Bd. I, 1928 für Einführung in Körperzellen ausgebildet worden. Über andere Formen vgl. CLARK, Determination of Hydrogen Ions, 2. Aufl. 1922, Baltimore, Williams u. Wilkins, sowie L. MICHAELIS, Praktikum der physikalischen Chemie. Berlin (J. SPRINGER). Ferner G. LEHMANN, Bioch. Z. 139, 213. 1923; G. WLADIMIROW u. M. GALWIALO, ebenda 160, 101. 1925; BODINE u. FINK, ref. Chem. Ztrblt. 1925, II, 1615; R. SCHAEFER, Bioch. Z. 167, 433. 1926; CH. J. MARTIN u. E. H. LEPPER, Biochem. J. (London), 20, 37. 1926.

[2]) Z. physikal. Ch. 51, 90. 1905.

durch Befeuchten von 0,3 g Chlorid, Aufnehmen in 1 cm³ konzentrierter Lösung von Borsäure in absolutem Alkohol und Vermischen mit 1 cm³ venetianischem Terpentin und 2 cm³ Lavendelöl. Im übrigen halte man sich an die Vorschrift von Westhaver.

Durch Brennen der auf Glas aufgestrichenen Flüssigkeit entsteht die Metallschicht. Gewöhnliches Glas eignet sich nicht gut, da die Metallschicht sich leicht ablöst, wenn sie befeuchtet wird. Auf Jenaer Glas 16^{III} haftet die Schicht sehr fest, und ebenso ist auch Jenaer Geräteglas brauchbar. Man bestreicht das Glas und trocknet vorsichtig, Blasen dürfen nicht entstehen.

Das Aufbrennen geschieht am besten in einer Alkoholflamme von solcher Größe, daß die ganze Elektrode umspült wird.

Die leitende Verbindung stellt man her, indem man einen dünnen Platindraht von innen her durchführt und außen anschmilzt. Die fertige Elektrode sieht etwa wie Fig. 429 aus, wo die punktierte Linie den äußeren Teil des Drahtes andeutet, während der innere mittels eines Quecksilbertropfens mit der Ableitung in Kontakt gebracht ist.

Fig. 429. Elektrode mit aufgebranntem (aufgestäubtem) Metall

Die aufgebrannten Elektroden lassen sich nicht ganz leicht mit Iridium schwarz überziehen, namentlich wenn sie groß sind. Das beste Resultat wurde erhalten mit 0,3 g Natriumiridiumchlorid, 0,15 Bariumacetat und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure in 10 cm³ Wasser. Doch verwendet man bei Iridium am besten blankes Metall.

Sehr dauerhafte Metallüberzüge erhält man auch durch Kathodenzerstäubung (vgl. Kap. 6, S. 182).

Diffusionsgaselektroden. Das Durchspülen der Lösung mit Wasserstoff ist nicht anwendbar, wenn dadurch ein für das Elektrolytgleichgewicht wesentlicher Stoff aus der Lösung vertrieben werden kann (z. B. CO_2 aus Carbonat) oder, wie bei Körperflüssigkeiten, Schaumbildung eintritt. In solchen Fällen muß man anders verfahren, und zwar sind es besonders zwei Erscheinungen, die benutzt werden können.

Die eine ist die, daß Wasserstoffgas oder elektrolytisch entwickelter Wasserstoff durch dünnes Palladiumblech hinreichend rasch diffundiert, um an dessen anderer Seite einen zwar mit der Beladung veränderlichen, aber bei gleicher Arbeitsweise konstanten Wasserstofflösungsdruck zu erzeugen und aufrechtzuerhalten. Wenn man also durch ein (beiderseits schwach palladiniertes) dünnes Palladiumblech ein Glasgefäß dicht abschließt, mit einer passenden Lösung füllt und mit Hilfe einer Platinanode kathodisch

polarisiert, so wird man die Außenseite als definierte Wasserstoffelektrode (Diffusionselektrode) benutzen können. Einen darauf begründeten Apparat[1]) für kleine Flüssigkeitsmengen zeigt Fig. 430.

Man füllt das Rohr *R* luftfrei bis an die aufgekittete Palladiummembran *P* (0,02 bis 0,004 mm dick) mit einer Pufferlösung und schickt mit Hilfe der Platinanode *A* einen Polarisationsstrom durch, dessen Stärke man mittels Vorschaltwiderstand passend regelt, doch so, daß die Kathodenspannung an *P* zur genügenden Abscheidung von H_2 hinreicht. Gasblasen dürfen nicht auftreten.

In *R* taucht das Heberrohr einer konstanten Hilfselektrode *I* (etwa Kalomel), so daß man die Spannung π_a von *I* bis *P* stets messen kann. Den

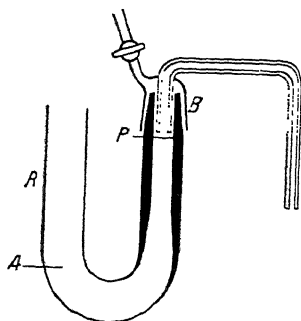



Fig. 430. Diffusionselektrode

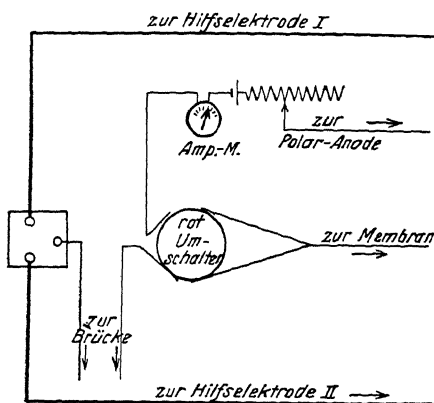



Fig. 431. Schaltung der Diffusionselektrode

kleinen Becher *B* füllt man mittels der Hebereinrichtung mit der zu untersuchenden Lösung und verbindet das Ableitungsrohr mit einer anderen Hilfselektrode *II*, der Einfachheit wegen von gleicher Art wie *I*. Die Spannung π_i von *II* bis *P* (innen) wird ebenfalls gemessen (in gewöhnlicher Anordnung mit Kapillarelektrometer). Ein kleiner rotierender Kommutator erlaubt jederzeit zu messen, indem er stets nur entweder die Polarisation oder die Meßleitung schließt. Läuft er rasch genug um (wenigstens 10 mal pro Sekunde), so kann man sicher und störungsfrei messen.

Die Schaltung kann etwa nach Fig. 431 gewählt werden[2]). Die Einstellung dauert einige Zeit, bleibt aber dann konstant. Unbekannte Lö-

---

[1]) DRUCKER, Z. Elektrochem. **33**, 504. 1927; F. LANG, Diss. Leipzig 1927. — Daselbst Zitate anderer Anordnungen von WILKE, TRÉNEL, KNOBEL, SCHMIDT, THIEL u. a.

[2]) Die gesamte Anordnung wird von R. GÖTZE in Leipzig hergestellt.

sungen mißt man, ohne Polarisationsstrom und Kommutator abzustellen, abwechselnd mit bekannten, so daß direkt der Unterschied beider erhalten und zur Berechnung benutzt werden kann.

Die Messungen können auf 1—2 Millivolt genau reproduziert werden.

Die zweite Anordnung beruht auf der Tatsache, daß auch dünne Glasmembranen hinreichend gute Stromleiter sind[1]). Mit einer solchen Glasmembranelektrode kann man in folgender Weise arbeiten[2]).

Ein Glasröhrchen[3]) bläst man am Ende zu einer wenigstens an einer Stelle dünnwandigen Kugel auf, füllt es mit konzentrierter Salzsäure (außen nicht berühren) und steckt einen Platindraht hinein oder schließt es völlig, nachdem man in einem Seitenansatze eine Kalomelquecksilberelektrode angebracht hat (Fig. 432). Man taucht es dann, oben gut isoliert, in die zu messende Lösung und bringt in diese eine zweite Elektrode C. Die Kette wird mittels eines Quadrantelektrometers in Quadrantenschaltungen (vgl. Kap. 14, S. 499) gemessen, indem man den Ausschlag mit einer bekannten Spannung E kompensiert[4]). Will man prüfen, ob die Glaselektrode richtig arbeitet, so kann man noch eine Wasserstoffelektrode in die Lösung eintauchen.

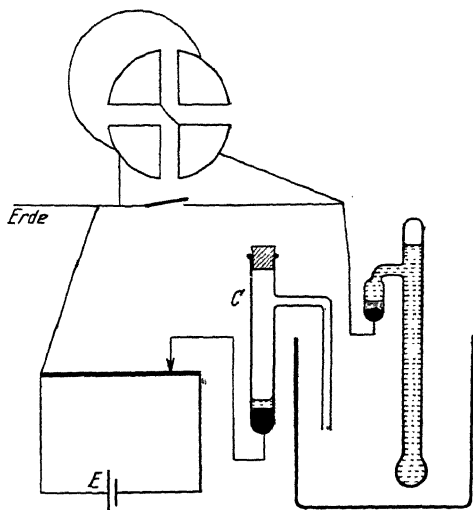



Fig. 432. Glasmembranelektrode.

[1]) Vgl. Haber u. Klemensiewicz, Z. physikal. Ch. 67, 385. 1909.

[2]) W. C. Hughes, J. Am. chem. Soc. 44, 2860. 1922; E. v. Steiger, Z. Elektrochem. 30, 259. 1924. Siehe auch H. Freundlich u. P. Rona, Ber. Berl. Akad. 1920, 392; K. Horovitz, Z. Physik 15, 369. 1923; Kerridge, ref. Chem. Ztrblt. 1926, II. 2739; K. Wolf, Collegium 1927, 370. — H. M. Partridge, J. Am. chem. Soc. 51, 1. 1929; Quittner, Ann. Physik (4) 85, 745. 1928; Selényi, ebenda 84, 111. 1928; 85, 643. 1928; Horovitz, Z. Physik 15, 368. 1923; Schiller, Ber. Wien. Akad. 136. 151. 1927; Bovie und Hughes, J. Am. chem. Soc. 45, 1904. 1923; v. Ranke und Müller, Beitr. z. Physiol. 2, 229. 1924; Gilbert u. Lowry, J. chem. Soc. London 1928, 1997; Hill, Journ. gen. Physiol. 12, 813. 1929; McInnes u. Dole, ebenda 12, 805. 1929.

[3]) Über Verhalten verschiedener Gläser vgl. Horovitz, vorige Anm.

[4]) K. H. Goode, J. Am. chem. Soc. 44, 26. 1922; 47, 2483. 1925 und H. M. Partridge, ebenda 51, 1. 1929 haben das Quadrantelektrometer durch eine Verstärkereinrichtung (Elektronenröhren) mit Milliamperemeter ersetzt.

Die Glasmembran verhält sich bisweilen unsicher; nach Angaben von HUGHES kann man auf Millivolt genaue Werte erhalten, doch sind auch Unsicherheiten von 0,01 Volt beobachtet worden. Am besten mißt man eine bekannte Lösung vor und nach der unbekannten. Der Widerstand beträgt etwa 10^8 bis 10^6 Ohm.

Andere Elektrodenstoffe. Das elektromotorische Verhalten von anderen gelösten Oxydations- und Reduktionsmitteln wird ebenfalls mittels „unangreifbarer“ Elektroden gemessen. Die unangreifbare Elektrode kann aus einem um so weniger edlen Metall bestehen, je stärker das zu messende Reduktionsmittel ist[1]). Über die Behandlung der Elektroden gilt im allgemeinen dasselbe, was bei der Gaselektrode gesagt wurde. Platinieren und Palladinieren erhöht meist die Konstanz, verringert aber häufig die Einstellungsgeschwindigkeit; zudem wirkt Platin- und Palladiumschwarz auf manche Oxydations- und Reduktionsmittel katalytisch. Bezüglich der Definition und Einstellungsgeschwindigkeit treten außerordentlich große Verschiedenheiten auf: Ferro-Ferrisalz-, Ferrocyan-Ferricyan-, Halogen-Halogenion-, Cupro-Cupri-, Mercuro-Mercurisalzelektroden stellen sich rasch ein und sind relativ unpolarisierbar; andere Oxydationsmittel, z. B. die sauerstoffhaltigen höheren Oxydationsstufen, scheinen nur sehr schwierig definierte Werte zu geben. Häufig wird in solchen Fällen das elektromotorische Verhalten durch geringe Zusätze geändert, wahrscheinlich durch Vergrößerung der Einstellungsgeschwindigkeit. Die metallisch leitenden (auf Platin niedergeschlagenen) Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, geben gut definierte elektromotorische Kräfte.

Die Chinhydronelektrode[2]). Einen sehr wesentlichen Fortschritt der Versuchstechnik bedeutet die seit einigen Jahren näher untersuchte Chinhydronelektrode. Das Chinhydron ist das Additionsprodukt von Chinon und Hydrochinon 1:1 und kann durch Mischen der reinen alkoholischen

[1]) Über Verwendung von Antimon als Elektrodenmetall für Wasserstoff vgl. J. SHUKOW u. G. AWSEJEWITSCH, Z. Elektrochem. **35**, 349. 1929; R. BRINKMAN, ref. Chem. Ztrblt. **1930**, I. 558; H. G. K. WESTENBRINK, J. A. A. PIETERS u. J. J. L. PIETERS, ref. ebenda **1930**, I. 415.

[2]) Vgl. HABER u. RUSS, Z. physikal. Ch. **47**, 294. 1904; BIILMANN, Ann. Chim. Phys. (9) **15**, 109; **16**, 321. 1921; SÖRENSEN, ebenda **16**, 283. 1921; GRANGER u. NELSON, J. Am. chem. Soc. **43**, 1401. 1921; LA MER u. RIDEAL, J. Am. chem. Soc. **46**, 223. 1924; E. SCHREINER, Z. anorg. Ch. **121**, 321. 1922; **122**, 201. 1922; **135**, 333. 1924; DRUCKER u. RIETHOF, Z. physikal. Ch. **111**, 1. 1924; AUERBACH u. SMOLCZYK, Z. physikal. Ch. **110**, 65. 1924; VEIBEL, J. chem. Soc. London **123**, 2203. 1923; v. HALBAN u. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 386. 1924.

Lösungen und Eingießen in Wasser leicht rein gewonnen werden[1]). Es löst sich etwa 0,005 normal in Wasser und erzeugt an einer blanken Platin- oder Goldelektrode ein scharf definiertes Potential. Diese Anordnung ist als eine Wasserstoffelektrode (zweiter Art, vgl. S. 561) von sehr kleinem Druck zu betrachten (etwa 10^{-24} Atmosphären) und reagiert umkehrbar auf Veränderung der aktuellen Acidität („Wasserstoffionaktivität") der umgebenden Lösung. Man schüttelt diese entweder mit festem Chinhydron oder gibt dieses als (frisch bereitete) wässerige oder alkoholische Lösung in beliebiger Menge zu, taucht die schwach ausgeglühte Elektrode vollständig ein und kann sofort messen. Eine solche Elektrode zeigt Fig. 426 (rechts). Über die Spannung vgl. unten. Diese Anordnung kann die Wasserstoffgaselektrode in saueren Lösungen ersetzen (mit einem Vorbehalte, s. u.), versagt jedoch in alkalischen Lösungen, deren Acidität 10^{-8} nicht erreicht. Sie zeigt auch (um einige Millivolt) falsch an, wenn die Lösung Elektrolyte in höherer Konzentration als 0,1 Mol/Liter enthält.

Jedoch kann man auch in diesem Falle einwandfreie Werte erhalten, wenn man die Lösung stets sowohl an Chinhydron wie an einer der Komponenten (Chinon oder Hydrochinon) gesättigt erhält, durch Zufügen dieser Stoffe in fester Form. In diesem Falle schüttelt man die Lösungen einige Stunden mit den beiden Bodenkörpern und läßt diese bei der Messung die tief eingetauchte Elektrode umgeben.

Die Chininhydronelektrode ist um rund 0,7 Volt positiv gegen eine Wasserstoffgaselektrode von gleicher Säurekonzentration geladen. Die genauen Werte sind folgende[2]):

Differenz zwischen H_2 (760 mm) -Elektrode und Chinhydronelektrode.

H	0,005 m Chinhydron[3])	Gesättigt an Chinhydron + Chinon[4])	Gesättigt an Chinhydron + Hydrochinon[4])
18°	0,7044	0,7546	0,6176
25°	0,6990	—	—

Der Wasserstoffexponent. Da, wie S. 554 dargelegt, die elektromotorische Kraft logarithmisch von der Konzentration abhängt, so ist es nach einem

[1]) Eine andere Herstellungsweise, die aber nur unter besonderen Bedingungen ein zuverlässiges Präparat liefert, beruht auf der Reduktion von Chinon durch Ferrosalz. Chinhydron ist auch käuflich (Kahlbaum).

[2]) Biilmann, Ann. Chim. Phys. (9) **15**, 109; **16**, 321. 1921; Sörensen, ebenda **16**, 283. 1921; E. Schreiner, Z. physikal. Ch. **117**, 57. 1925.

[3]) Nahezu unabhängig von der gesamten Elektrolytkonzentration, wenn diese wesentlich kleiner ist als etwa 0,1 molar.

[4]) Ganz unabhängig von der Elektrolytkonzentration.

Vorschlage von SÖRENSEN jetzt oft üblich, nicht mit Konzentrationen, sondern mit deren Logarithmen zu rechnen, besonders bei der sehr häufig biologisch benutzten Wasserstoffelektrode. Wenn die Konzentrationsspannung π zwischen zwei Lösungen von den aktuellen Aciditäten (= Wasserstoffionaktivitäten) 1 und c besteht, so ist

$$\pi = \frac{R\,T}{F} \cdot \ln \frac{1}{c} = A \cdot \log c$$

oder, falls $c > 1$, mit umgekehrtem Vorzeichen. SÖRENSEN bezeichnet nun die Größe

als den Wasserstoffexponenten[1]) der Lösung von der Konzentration c. Wie man leicht sieht, ist $p_H = 1$ für $c = 0{,}1$, $p_H = 5$ für $c = 10^{-5}$.

Für den Fall, daß, bei 18° gemessen, $\pi_{1,0}$ die reine — von der Diffusionsspannung (vgl. unten) freie — Konzentrationsspannung einer Gaselektrode gegen die Normalkalomelelektrode (s. u.) bedeutet, $\pi_{0,1}$ und π_g die entsprechenden Werte für 0,1 KCl und gesättigtes KCl, erhält man p_H, wenn man die nachfolgenden Zahlen in ein Diagramm zeichnet und interpoliert.

			p_H
0,344	0,397	0,309	1
0,691	0,744	0,656	7
1,037	1,090	1,002	13

(Hat man bei 25° gemessen, so ist die Linie um etwa 0,003 Volt tiefer zu ziehen.) Der Neutralitätspunkt entspricht $\pi_{1,0} = 0{,}699$, mithin $p_H = 7{,}14$.

Kalomelnormalelektrode. Um Potentialunterschiede zwischen einer Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyten zu messen, muß man mindestens noch eine Elektrode und meist noch einen Elektrolyten hinzufügen, um die metallische Verbindung mit dem Elektrometer herstellen zu können. Es ist daher gut, für solche Zwecke ststs ein und dieselbe Hilfs- oder Bezugselektrode zu benützen, um alle Unbestimmtheit aus den beobachteten Werten zu entfernen. Auch ist dies nötig, wenn man veränderliche Potentialunterschiede (z. B. bei der Polarisation s. w. u.) untersucht, da man sonst nicht feststellen kann, welche von beiden Elektroden der polarisierten Zelle die Änderung erfährt.

Für die Auswahl derartiger konstanter Bezugselektroden ist in erster Linie ihre gute Definition maßgebend. Am meisten hat früher als Bezugs-

[1]) Nach einem zweckmäßigen Vorschlage von A. THIEL (Log. Rechentafeln für Chemiker 35.—40. Aufl. 1929) sollte p_H als „Säurestufe" bezeichnet werden.

elektrode Zink in konzentrierter Zinksulfatlösung gedient, doch ist diese Wahl aus mehreren Gründen nicht ganz zweckmäßig[1]). Viel brauchbarer ist die seit langer Zeit im Leipziger Laboratorium und jetzt allgemein benutzte Elektrode, die aus Quecksilber in Berührung mit einer mit Kalomel gesättigten $^1/_1$ n-Kaliumchloridlösung besteht.

Die verwendete $^1/_1$ n-Chlorkaliumlösung muß, falls eine Genauigkeit von 0,1 Millivolt angestrebt wird, innerhalb 0,3% genau sein. Über die Prüfung des Quecksilbers ist bei der Beschreibung des Cadmiumnormalelementes das erforderliche gesagt worden. An Stelle des flüssigen Quecksilbers kann eine amalgamierte Platinscheibe treten. Käufliches[2]) Kalomel, sowie selbst hergestellte Präparate (durch Fällen verdünnter Mercuronitratlösung mit Chloriden, oder durch Reduktion von Sublimat mit Schwefeldioxyd) geben innerhalb weniger als 0,1 Millivolt übereinstimmende Zahlen, wenn sie in folgender Weise behandelt werden. Man schüttelt das Kalomel mit Quecksilber und der $^1/_1$ n-Chlorkaliumlösung, bis das Quecksilber mit dem Kalomel einen gleichförmigen zähen, grauen Brei bildet, der beim Stehen nicht mehr zerfällt. Man läßt absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, gießt neue Lösung auf und wiederholt das Auswaschen in dieser Weise zwei- bis dreimal. Zuletzt schüttelt man mit einer größeren Portion der Chlorkaliumlösung und bewahrt die dekantierte Flüssigkeit in einer Flasche aus schwerlöslichem Glase zu weiterem Gebrauch auf.

Auf den Boden des trockenen oder mit der obigen Flüssigkeit ausgespülten Elektrodengefäßes kommt eine Schicht reinen, trockenen (oder ebenfalls mit der Chlorkaliumlösung abgespülten) Quecksilbers, hierauf der Brei aus Kalomel und Quecksilber in etwa 1 cm hoher Schicht und endlich die mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Chlorkaliumlösung.

Die Korngröße des Kalomels hat keinen Einfluß, wenn grobe und feine Teile zugleich vorhanden sind[3]).

Die Kalomelelktrode ist in Gegenwart von Sauerstoff unverläßlich, besonders in sauren verdünnten Lösungen[4]). Man kann Fehler von 2 Millivolt bekommen. Neutrale Lösungen geben etwas kleinere Fehler. Ist die Elektrode geschlossen, so daß keine Luft zutreten kann, so läßt sich durch

---

[1]) Über Verwendung dieser Kombination als „Tastelektrode" bei technischen Messungen vgl. HABER u. GOLDSCHMIDT, Z. Elektrochem. **12**, 49. 1906.

[2]) Mit Ausnahme des unter der Bezeichnung „totum" (in Stücken) erhältlichen Präparates.

[3]) SAUER, Z. physikal. Ch. **47**, 146. 1904; LEWIS u. SARGENT, J. Am. chem. Soc. **31**, 362. 1909.

[4]) H. GÜNTELBERG, Z. physikal. Ch. **123**, 102. 1926; CARTER, LEA u. ROBINSON, J. chem. Soc. London **131**, 1906. 1927; GERKE, J. Am. chem. Soc. **44**, 1684. 1922; M. RANDALL u. L. E. YOUNG, ebenda **50**, 989. 1928.

wiederholtes Schütteln eine konstante Spannung erreichen[1]), die aber bei verdünnten Lösungen von HCl natürlich merklich vom Sollwerte abweichen kann. Man verwendet deshalb am besten ausgekochte Lösungen und verschließt gut.

In gleicher Weise ist $Hg_2SO_4|Hg$ gegen Sauerstoff empfindlich (vgl. oben S. 541).

Bei der Kalomelelektrode wie überhaupt bei allen Elektroden zweiter Art kann der Bodenkörper die Konzentration der Lösung durch Adsorption merklich verändern[2]); dann entspricht die anfängliche Konzentration nicht der gemessenen Spannung. Dieser Fehler kann unter Umständen recht beträchtlich sein, er fällt aber weg, wenn man nachträglich die Konzentration der veränderten Lösung durch Analyse ermittelt.

Die Elektrode kann sofort nach der Zusammenstellung verwendet werden. Ihre E. K. ist auf etwa $\pm$ 0,05 Millivolt definiert[3]). Das Dunkelwerden des Kalomels im Licht ändert die E. K. ein wenig, doch nicht dauernd. Gegen Erschütterungen ist die nach obiger Vorschrift zusammengestellte Elektrode recht wenig empfindlich, wenn man Gefäße von nicht mehr als 3 cm Durchmesser verwendet. Einen guten Schutz bietet auch die S. 542, Fig. 408 dargestellte Vorrichtung.

Eine geeignete Form des Elektrodengefäßes ist die S. 557, Fig. 419 links abgebildete. .Um die Kalomelelektrode mit der zu messenden Elektrode zu verbinden, füllt man das gebogene Rohr durch Blasen in den Gummischlauch, schließt den Quetschhahn und senkt das Rohr in ein Gefäß mit einem geeigneten Elektrolyten (in den meisten Fällen ist eine konzentrierte Kaliumchloridlösung zweckmäßig, s. w. u.), welche andererseits mit der zu messenden Elektrode verbunden ist. Der Aufbau entspricht also Fig. 419, S. 557. Eine andere Form bei SAUER (l. c.).

Nach dem Gebrauch nimmt man die Normalelektrode heraus, läßt durch Neigen einige Tropfen aus dem Verbindungsrohr austropfen und saugt darauf die Flüssigkeit aus dem Verbindungsrohr zurück. Bei längerem Nichtgebrauch taucht man das Verbindungsrohr in Kaliumchloridlösung von derselben Konzentration. Wenn nach längerem Gebrauch die Flüssigkeitsmenge im Elektrodengefäß zu weit abgenommen hat, saugt man durch das Verbindungsrohr die mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Lösung nach.

---

[1]) ELLIS, J. Am. chem. Soc. 38, 737. 1916.

[2]) DRUCKER, Z. Elektrochem. 18, 562. 1912.

[3]) Diese Definition ist für unsere Zwecke mehr als ausreichend, da durch die unvermeidlichen Flüssigkeitspotentialdifferenzen (s. w. u.) meist viel größere Unsicherheiten in die Messung kommen. Bei besonders großer Sorgfalt kann man die Unsicherheit noch erheblich verkleinern (etwa $\pm$ 0,01 Millivolt).

Die E. K. zwischen Quecksilber und einer normalen mit Kalomel gesättigten Kaliumchloridlösung ist nach dem, was man zur Zeit darüber weiß, etwa 0,56 Volt, derart, daß das Quecksilber positiv, die Lösung negativ ist. Da die E. K. der Kalomelelektrode innerhalb 0,1 Millivolt reproduzierbar ist, so soll provisorisch die E. K. gleich 0,5600 Volt bei Zimmertemperatur (18°) angenommen werden. Es ist also $\pi_{Hg} - \pi_{{}^1/_1 KCl} = +0{,}5600$ bei 18°. Dieser Betrag ist unter Berücksichtigung des Vorzeichens von der gemessenen gesamten E. K. abzuziehen, wenn die E. K. der anderen Elektrode berechnet werden soll (s. w. u.).

Andere Bezugselektroden. Nach RICHARDS[1]) soll die E. K. noch besser definiert sein, wenn man an Stelle der $^1/_1$ n-Chlorkaliumlösung $^1/_{10}$ n-Lösung nimmt, doch trifft dies für sachgemäß (s. o.) hergestellte Elektroden nicht zu, vielmehr ist diese „Zehntel-Normalelektrode" weniger gut definiert als die andere (SAUER l. c.). Sie zeigt Quecksilber bei 18° um 0,613 Volt positiver als die Lösung. In manchen Fällen kann man mit Rücksicht auf den Einfluß der Ionenbeweglichkeiten statt Chlorkalium normale Salzsäure verwenden[2]).

In neuerer Zeit ist aus später (s. S. 582) zu erörternden Gründen mehrfach die Elektrode mit gesättigter Lösung von KCl empfohlen und angewendet worden[3]). Diese bietet gegenüber der mit normaler Lösung gefüllten kaum einen Vorteil, jedoch den Nachteil, daß man außerhalb der Gebrauchszeit die Verdunstung verhindern muß, damit der Heber sich nicht verstopft. Will man sie verwenden, so vermeide man die Gegenwart von KCl als Bodenkörper, da sonst Temperaturänderungen stören können, und benutze bei etwas unter Zimmertemperatur gesättigte Lösung.

Sehr gut definierte Elektroden gibt auch Silber in Halogensalzlösung, die mit Halogensilber gesättigt sind. Man bedeckt die galvanisch in Silbercyankaliumlösung versilberte Silberelektrode durch abwechselndes anodisches und kathodisches Behandeln in einer Halogenwasserstofflösung (zuletzt muß anodisch behandelt werden) mit einer Schicht Halogensilber.

Verläßliche Chlorsilberelektroden, die auf 0,05 Millivolt und weniger übereinstimmen, erhält man in folgender Weise. Eine Platindrahtspirale wird in Glas eingeschmolzen, mit konzentrierter Salpetersäure ausgekocht und in Cyanidlösung mit etwa 8 Milliampere/cm² versilbert (einige Stunden). Nach mehrtägigem Waschen in Leitfähigkeitswasser wird sie mit einer Paste von reinem Silberoxyd bedeckt, getrocknet und mehrere Stunden

---

[1]) Z. physikal. Ch. 24, 37. 1897.

[2]) Betr. der Störung durch Sauerstoff vgl. oben S. 571.

[3]) Z. B. MICHAELIS, Praktikum d. physikal. Chem., Berlin bei J. SPRINGER; ferner außer anderen Autoren E. SCHREINER, Z. anorg. Ch. 121, 321. 1922; 122, 201. 1922.

auf 400° erhitzt. Hierauf folgt elektrolytische Chlorierung des Silbers in 0,75 *n* HCl mit einigen Milliampere (etwa zwei Drittel der Versilberungsstromstärke) und mehrfaches Waschen mit der zur Untersuchung bestimmten Lösung. Diese Elektroden zeigen im Licht bis zu 0,1 Millivolt höher als in völliger Dunkelheit, bleiben jedoch im gewöhnlichen Tageslicht konstant auf 0,01 Millivolt[1]).

Auch die Chlorsilberelektrode ist wie Hg|HgCl (vgl. S. 571), wenn auch weniger, gegen Sauerstoff empfindlich[2]). Für sehr genaue Messungen empfiehlt sich deshalb, die Lösungen vor der Messung auszupumpen oder einige Stunden reinen Stickstoff durchzuleiten. Es genügt auch, eine Platinelektrode mit einem Gemisch aus metallischem Silber und Chlorsilber[3]) zu umgeben. Für Serienmessungen mit solchen Elektroden eignet sich auch der Apparat Fig. 433 nach BRÖNSTED[4]). Das Rohr *b* ist unten lose mit reiner Watte verschlossen, auf dieser liegt das die Elektrode umgebende Gemisch Ag + AgCl. Die Lösung wird in *C* und *D* mit Stickstoff behandelt und durch *d* ein-, durch *e* hinausgedrückt (der rechte Teil der Figur stellt eine Wasserstoffelektrode dar).

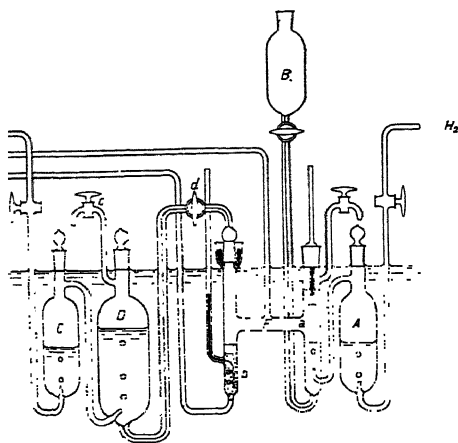



Fig. 433.

[1]) G. N. LEWIS, J. Am. chem. Soc. 28, 158. 1906; NOYES u. ELLIS, ebenda 39, 2533. 1917; LINHART, ebenda 41, 1175. 1919. Bezügl. Löslichkeit von AgCl in Chloriden: FORBES u. COLE, ebenda 43, 2492. 1921.

[2]) Es können Fehler bis 0,5 Millivolt auftreten. Vgl. GERTH, Z. Elektrochem. 27, 287. 1921; F. GÜNTELBERG, Z. physikal. Ch. 123, 199. 1926; M. RANDALL u. L. E. YOUNG, J. Am. chem. Soc. 50, 989. 1928.

[3]) Silberkristalle werden dargestellt durch Elektrolyse von $\frac{n}{1}$ $AgNO_3$ bei 90—100° an einer punktförmigen Pt-Kathode mit etwa 6 Ampere (LINHART, J. Am. chem. Soc. 41, 1175. 1919; GERKE, ebenda 44, 1684. 1922), Chlorsilber mit grobem Korn durch Umsetzung von $AgNO_3$ mit HCl in kalten 0,01 n Lösungen (RANDALL u. YOUNG, J. Am. chem. Soc. 50, 989. 1928); man kann auch AgCl aus Ammoniak durch Verdunsten über H_2SO_4 umkristallisieren (GÜNTELBERG). Umkristallisieren von AgCl aus Mercurinitratlösung ergibt sehr grobe Kristalle, vgl. H. W. MORSE, Z. physikal. Ch. 41, 709. 1902. — Über die Abhängigkeit der Löslichkeit des AgCl von der Herstellungsweise vgl. GLOWCZYNSKI, Kolloidch. Beih. 6, 147. 1914. —

[4]) Vgl. GÜNTELBERG l. c.

Hat man vorzugsweise mit sauren Lösungen zu arbeiten, so verwendet man in allen obigen Kombinationen die Halogenwasserstoffsäuren an Stelle der Alkalihaloide. Die elektromotorischen Kräfte sind gleich denen in Alkalihaloiden, wenn die Konzentration des Halogenions ebenfalls gleich ist. Auch die Elektrode Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 leistet in solchen Fällen häufig gute Dienste (s. u.).

Für alkalische Lösungen kann man Quecksilber in Alkalilauge, die mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, anwenden[1]). Auch die analoge Silberkombination ist gut definiert (LUTHER und POKORNY).

Von NERNST ist als konstante Bezugselektrode ein mit Wasserstoff beladenes, platiniertes Platinblech in einer $^1/_{10}$ n-Wasserstoffionenlösung empfohlen worden. Er schlägt vor, die E. K. dieser Elektrode = 0 anzusetzen[2]).

Nachfolgende Zahlen können in den meisten Fällen als hinreichend genau betrachtet werden. Die Messungen, auf die sie begründet sind, lassen sich meist auf 0,1 Millivolt reproduzieren; eine Unsicherheit wird aber durch die notwendige Berechnung der Einzelpotentialdifferenzen aus ganzen Ketten verursacht (s. S. 578 ff.), diese beträgt meist bis zu 1 Millivolt, oft auch mehr.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen können deshalb zum Teil um einige Millivolt unsicher sein. Sie sind so zu verstehen, daß als Nullpunkt willkürlich entweder die Spannung der Normalchlorkaliumkalomelelektrode bei gleicher Temperatur (ε_c) oder die einer Wasserstoffelektrode, ebenfalls bei gleicher Temperatur und vom H_2-Partialdrucke 760 mm, gewählt ist, in deren Lösungen die H-Konzentration 1,0 normal ist[3]) (ε_h). Die Elektrode ist stets als positiver Pol notiert, das

[1]) Vgl. DONNAN u. ALLMAND, J. chem. Soc. London 99, 845. 1914.

[2]) Vgl. hierüber OSTWALD-WILSMORE, Z. physikal. Ch. 36, 91. 1901. Da in allen Versuchen stets die algebraische Summe von zwei Einzelelektroden genommen wird, so kann man eine von ihnen willkürlich annehmen. Für die Rechnung am bequemsten wäre es, eine fingierte Nullelektrode von solcher E. K. anzunehmen, daß sämtliche übrigen elektromotorischen Kräfte nur positiv, oder nur negativ werden. Vgl. dazu LUTHER, Z. Elektrochem. 9, 686. 1903.

[3]) Diese Nullpunkt ist von der Deutschen Bunsengesellschaft empfohlen worden und hier unter der Annahme berechnet, daß 0,1 HCl die Wasserstoffionenkonzentration (oder Aktivität) 0,082 hat. Er entspricht natürlich nicht einer Lösung von 1,0 normaler Gesamtsäurekonzentration, weder nach der „klassischen“ Elektrolytlehre, noch nach der „modernen“, sondern im Sinne der neuen Auffassung einer Lösung von der Aktivität 1,0 (nach der älteren: von der Konzentration 1,0) des Wasserstoffions. Da weder der klassische „Dissoziationsgrad“ noch der moderne „Aktivitätskoeffizient“ in Lösungen so hoher Konzentration hinreichend genau bekannt ist, so versteht sich diese Definition so, daß man die Bezugsmessungen selbst an verdünnten Lösungen ausgeführt und dann nach den Formeln der einen oder der anderen Theorie extrapoliert hat. Es kommt diejenige Säurekonzentration heraus, der jener Wert 1,0

Minuszeichen bedeutet also, daß sie gegen die Bezugselektrode negativ geladen ist.

Halbelektrodenspannung:

	Mol/l	ε_c 18°	ε_c 25°	ε_h 18°	ε_h 25°
Hg | HgCl KCl	1,0	0,000	0,000	+ 0,284	+ 0,283
	0,1	+ 0,052	+ 0,053	+ 0,336[1]	+ 0,336[1]
	3,5	— 0,032	— 0,033	+ 0,252	+ 0,250
Hg | HgCl HCl	0,1	+ 0,051	+ 0,052	+ 0,335	+ 0,335
Ag | AgCl KCl	0,1	+ 0,008	+ 0,007	+ 0,292	+ 0,290
Ag | AgCl HCl	0,1	+ 0,007	+ 0,006	+ 0,291	+ 0,289
H_2 | HCl	0,1	— 0,347	— 0,347	— 0,063	— 0,064
H_2 | $\frac{1}{2}H_2SO_4$	0,1	—	— 0,356	—	— 0,073
Hg | Hg_2SO_4 $\frac{1}{2}H_2SO_4$	0,1	—	+ 0,399	—	+ 0,682
H_2 | NaOH	0,1	— 1,043	— 1,044	— 0,759	— 0,761
Hg | HgO NaOH	0,1	—	— 0,118	—	+ 0,165
H_2 | [H·]	1,0	— 0,284	— 0,283	0,000	0,000

Berechnung der E. K. von Einzelelektroden durch Vergleich mit der Normalelektrode. Da diese Rechenoperation dem Anfänger häufig Schwierigkeiten bereitet, so sei sie hier an ein paar Beispielen durchgeführt. Es seien A und E zwei Elektroden, B, C, D Elektrolyte (Fig. 434).

Die Potentiale, bezogen auf einen willkürlichen gemeinsamen Nullpunkt, seien π_A, π_B, ... π_E.

Dann ist $(\pi_A - \pi_B) +$

oder kurz $\pi_{A-B} + \pi_{B-}$ $_{-D}$

In den meisten Fällen können $_{C-D}$ vernachlässigt werden; dann ist

Man beachte, daß die Reihenfolge der Buchstaben stets der Reihenfolge der aneinander grenzenden Stoffe entspricht; ferner beachte man bei numerischen Rechnungen die Vorzeichen.

Es sei z. B. A eine Zinkelektrode, B Zinksulfatlösung, D Normalchlorkaliumlösung, E eine Quecksilberelektrode. Durch einen Versuch sei die gesamte E. K. gleich 1,085 Volt bestimmt worden, und zwar wurde gefunden, daß die Zinkelektrode negativ gegenüber der Quecksilberelektrode ist.

[1]) Dieser im Gegensatz zu anderen Ausgaben bereits in der vorigen Auflage gewählte Wert ist seitdem bestätigt worden, vgl. N. BJERRUM u. A. UNMACK, Danske Vid. Selsk. Medd. IX, 1. 1929.

$\,{}_{,} = -0{,}560$ Volt, da nach S. 573 Quecksilber sich um 0,560 Volt positiv gegenüber Chlorkaliumlösung ladet.

$$\pi_{Zn-Hg} = \pi_{Zn-ZnSO_4} + \pi_{KCl-Hg} - 1{,}085 \text{ Volt}, = x + (-0{,}560 \text{ V}).$$

Hieraus $\pi_{Zn-ZnSO_4} = -1{,}085 - (-0{,}560) = -0{,}525$ Volt. Zink ist also um 0,525 Volt negativer als die Lösung, oder die Lösung ist um 0,525 Volt positiver als das Zink, da $\pi_{A-B} = -\pi_{B-A}$.

Nach demselben Schema können auch kompliziertere Schaltungen berechnet werden. Es sei z. B. das Cadmiumnormalelement AB mit einem

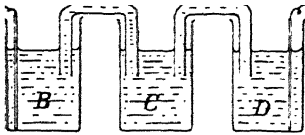



Fig. 434.
Folge von Einzelspannungen

Hg Cd Hg
A B

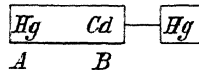



Fig. 435.
Kombination von mehreren Elementen

Element, bestehend aus der Normalelektrode CD und einer Kupferelektrode F in Kupfersulfat E, kombiniert[1]). (Fig. 435.)

Experimentell wurde $\pi_{A-F} = +0{,}994$ Volt gefunden.

$\pi_{A-B} = +1{,}019$ Volt; $\pi_{B-C} = 0$; $\pi_{C-D} = +0{,}560$ Volt; π_{D-E} kann vernachlässigt werden.

$$\pi_{A-F} = \pi_{A-B} + \pi_{D-C} + \pi_{E-F} + 0{,}994 = +1{,}019 + 0{,}560 + x.$$

Daraus

$$\pi_{E-F} = \pi_{CuSO_4} - \pi_{Cu} = 0{,}994 - 1{,}019 - 0{,}560 \text{ Volt} = -0{,}585 \text{ Volt},$$

d. h. Kupfer ist um 0,585 Volt positiver als die Lösung. Kehrt man die ganze Reihenfolge um, so erhält man natürlich dasselbe Resultat

$$\pi_{F-A} = \pi_{F-E} + \pi_{D-C} + \pi_{B-A} - 0{,}994 = x - 0{,}560 - 1{,}019.$$

Folglich $\pi_{F-E} = -0{,}994 - (-0{,}560) - (-1{,}019) = +0{,}585$ Volt.

Vor Irrtümern schützt wirksam die graphische Darstellung; eine solche zeigt für das letzte Beispiel folgendes Bild (Fig. 436a). Bekannt sind Richtung und Größe der Sprünge AB, CD und FA; man sieht sofort, daß EF gleich dem Unterschiede $AB + CD - FA$ sein muß, mit der Stromrichtung von E nach F. Fig. 436b zeigt dasselbe Resultat für die Reihenfolge $ABFEDC$ der Schaltung[2]).

[1]) Wo der positive Pol der ganzen Kette ist, erkennt man daraus, wie die Schaltung in der Brückenkombination war. Er muß gegen den positiven Pol des Akkumulators geschaltet gewesen sein, sonst wäre keine Kompensationsstellung gefunden

[2]) Vgl. SAUER, l. c.

Die gleichen Regeln gelten natürlich, wenn aus bekannten Einzelpotentialdifferenzen die Summen zu berechnen sind[1]).

Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschiedener Lösungen. Diese Spannung läßt sich zur Zeit nur näherungsweise berechnen. In die hierfür aufgestellten Formeln gehen die Beweglichkeiten, Wertigkeiten und Konzentrationen der Ionen ein, und streng genommen gelten sie überhaupt nur für vollständig dissoziierte Lösungen. Außerdem sind sie etwas abhängig von der Annahme, wie die Diffusion der Lösungen vor sich geht. Die NERNST-PLANCKsche Theorie[2]) führt bei zwei weitgehend dissoziierten Lösungen desselben binären Elektrolyten auf

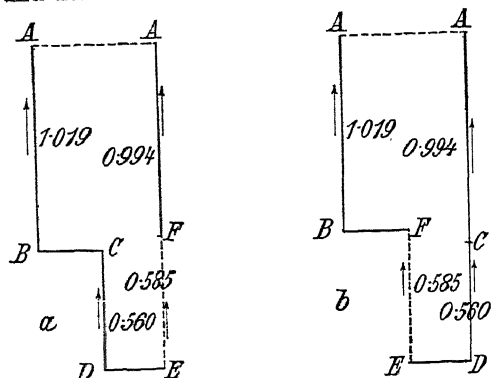



Fig. 436.
Graphische Darstellung von Spannungen

$$\pi = \frac{u-v}{u+v} \cdot 0{,}0577 \cdot \frac{T}{291} \cdot \log \cdot \frac{c_1}{c_2},$$

wo u die Beweglichkeit des Kations, v die des Anions ist, c_1 die Ionenkonzentration der höher konzentrierten, c_2 die der anderen, T die absolute Temperatur bedeutet. (Die positive Tendenz ist also für $u > v$ zur verdünnten Lösung gerichtet; z. B. für Salzsäure bei 18° und $c_1 = 0{,}01$, $c_2 = 0{,}001$, gleich $+0{,}038$ Volt von der konzentrierten zur verdünnten Lösung.)

Bei zwei verschiedenen binären, stark dissoziierten Elektrolyten liegt die Spannung stets zwischen

und $\quad \pi = 0{,}0577 \dfrac{T}{291}$.

Ist $c_1 = c_2$, so folgt[3])

z. B. für HCl und KCl $\pi = 0{,}027$ bei 18°).

[1]) Es ist zu beachten, daß in der Literatur, besonders der amerikanischen, Teil eine von der obigen abweichende Wahl der Vorzeichen verbreitet ist. Vgl. , Z. Elektrochem. 12, 97. 1906.

[2]) NERNST, Z. physikal. Ch. 4, 129. 1889; PLANCK, Ann. Physik (3) 40, 561. 1890.

[3]) NEGBAUR, Ann. Physik (3) 44, 750. 1891; NERNST, ebenda 45, 353. 360. 1892.

Für ungleiche Valenz der Ionen hat LOVÈN[1]) analoge Formen abgeleitet.

Die allgemeine Formel von PLANCK lautet für Annahme praktisch vollständiger Dissoziation und einer bestimmten Struktur der Diffusionsschicht[2]).

$$\pi = 0{,}0577 \cdot \frac{T}{291} \cdot \log \xi$$

wo ξ durch die Gleichung

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \cdot \frac{\log c_2 - \log \xi c_1}{\log \xi c_2 - \log c_1}$$

definiert ist und nur einwertige Ionen auftreten.

Hier bedeuten U und V die Leitfähigkeitssummen der Lösungen für alle Kationen und alle Anionen gemäß

$$U = u_1 c_1 + u_2 c_2 \ldots$$
$$V = v_1 c_1' + v_2 c_2' \ldots$$

wenn $u_1, u_2 \ldots, c_1, c_2 \ldots$ Beweglichkeiten und Konzentrationen jedes einzelnen Kations, $v_1, v_2 \ldots, c_1', c_2' \ldots$ die entsprechenden Größen für jedes Anion darstellen. (Enthält jede Lösung nur einen Elektrolyten, so vereinfachen sich die Größen U und V sehr. Ihre Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Lösungen im ganzen.)

Infolge einer anderen Annahme über die Struktur des Diffusionsgefälles kam HENDERSON[3]) zu einer abweichenden Formel

$$\pi = 0{,}0577 \frac{T}{291} \cdot x \cdot \log y$$

Hier ist

$$x = \frac{(U_1 - U_2) - (V_1 + V_2)}{(U_1 - U_2) + (V_1 - V_2)}$$

$$y = \frac{U_1 + V_1}{U_2 + V_2}$$

---

[1]) Z. physikal. Ch. **20**, 593. 1896; vgl. auch JOHNSON, Ann. Physik (4) **14**, 995. 1904; sowie PLEIJEL, Z. physikal. Ch. **72**, 1. 1910. Vgl. weiterhin J. GUYOT, J. Chim. physique **6**, 530. 1908; G. GOUY, ebenda **14**, 185. 1916; E. DENINA, Gazz. **56**, 795. 1926.

[2]) Es wird zwischen zwei endlich verschiedenen Lösungen eine sehr kurze aber endlich dicke Diffusionsschicht statuiert, deren Struktur sich sofort einstellt, während der Messung konstant bleibt und von Konzentrationen und Beweglichkeiten der Ionen bestimmt ist.

[3]) Z. physikal. Ch. **59**, 118. 1907; **63**, 325. 1908. Vgl. auch N. BJERRUM, Z. Elektrochem. **17**, 58, 389. 1911. Die PLANCKsche Annahme wird in ihrem letzten Teile dahin abgeändert, daß zu der Übergangsschicht das Mischungsverhältnis der Konzentrationen linear verläuft, also nicht von den Beweglichkeiten abhängt. „Die Lösungen mischen sich als Ganzes" (PLANCK).

Die Formeln werden für manche Fälle identisch, z. B. wenn alle $u_1 = u_2 = \ldots$ und $v_1 = v_2 = \ldots$ oder wenn nur eine dieser Gleichungen besteht, aber außerdem beiderseits gleiche Gesamtkonzentration herrscht[1]).

Anderenfalls können Differenzen bis etwa 0,01 Volt auftreten. Experimentell ist zwischen beiden noch nicht entschieden, weil die angenommenen Strukturen der Übergangsschichten schwer zu realisieren sind. Die HENDERSONsche Annahme scheint gegenwärtig mit den Experimenten besser verträglich zu sein[2]), besonders wenn man nach BJERRUM[3]) das Zwischengefäß (Fig. 426) mit feinem Sande füllt oder ein Versteifungsmittel zusetzt. (Starke Säuren hindern die Gerinnung von Agar und Gelatine.)

Für konzentrierte Lösungen ist die genaue rechnerische Auswertung beider Formeln zur Zeit nicht möglich. Sie sehen beide von Änderungen des Dissoziationsgrades mit der Verdünnung ab, setzen ihn vielmehr stets gleich 1, berücksichtigen auch nicht eine Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeiten. Auch wenn man im Sinne der „modernen" Theorie diese annimmt und den Dissoziationsgrad durch den Aktivitätskoeffizienten ersetzt, kommt man nicht weiter, weil für konzentrierte Lösungen Aktivitäten und Beweglichkeiten nicht zuverlässig bekannt sind.

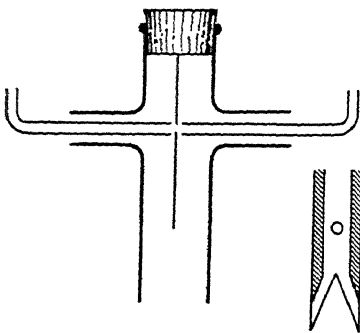



Fig. 437. Strömungskontakt

Man muß sich dann mit Schätzungen begnügen; so gefundene Werte seien hier mitgeteilt.

Frisch zusammengestellte Ketten pflegen eine zeitliche Änderung des Diffusionspotentials zu zeigen, was nach dem Vorstehenden zu erwarten ist; je nach der Anordnung werden sie dann in einiger Zeit praktisch konstant. Vorteilhaft für reproduzierbare Einstellung ist die oben erwähnte Seesandschicht nach BJERRUM, ein anderes jetzt oft angewendetes Mittel besteht in der Herstellung eines Strömungskontaktes (flowing junction)[4]). Man läßt dazu die Lösungen, ohne Änderungen der Elektroden

[1]) Außer der bereits zitierten Literatur vgl. PLANCK, Ber. Berl. Akad. 1927, 285; „ 3.

[2]) Vgl. BÜCHI, Z. Elektrochem. 30, 443. 1924.

[3]) Z. physikal. Ch. 53, 428. 1905.

[4]) A. B. LAMB u. A. T. LARSON, J. Am. chem. Soc. 42, 229. 1920.

vorzunehmen, ständig aneinander vorbeiströmen. Eine zweckmäßige Anordnung dafür ist folgende[1]).

Ein Glimmerstreifen von einigen Zentimetern Länge (Fig. 437 rechts) wird an beiden Längsseiten mit Paraffin überzogen; in seinen freigebliebenen Mittelteil bohrt man ein kleines Loch (etwa 1 mm breit) und befestigt ihn dann in einem passenden, unten offenen Rohr. (Fig. 437 links.) Durch dessen Seitenansätze treten lose die eventuell passend verengten Enden der zu den Elektrolyten führenden Glasröhren ein. Man läßt die Lösungen langsam einströmen, sie berühren sich dann nur in dem Loch und fließen unten ab, ohne nochmals miteinander zusammenzutreffen.

In der folgenden Tabelle sind einige nach HENDERSON berechnete, häufig vorkommende Diffusionspotentiale für 25° in Volt angegeben. Sie können bei stark saueren oder stark alkalischen Lösungen um einige Millivolt falsch sein. Die Werte für 18° weichen nur wenig ab und können nach den angegebenen Formeln leicht berechnet werden. Der Pfeil deutet die Richtung des positiven Stromes an.

HCl | KCl 0,014
1,0 3,5
→
HCl | KCl 0,027
1,0 1,0
→
HCl | KCl 0,004
0,1 3,5
→
HCl | KCl 0,0097
0,1 1,0
→
HCl | KCl 0,027
0,1 0,1
→
$\frac{1}{2}H_2SO_4$ | KCl 0,004
0,1 1,5
→
$\frac{1}{2}H_2SO_4$ | KCl 0,009
0,1 1,0
→
$\frac{1}{2}H_2SO_4$ | KCl 0,030
0,1 0,1

KCl | KCl 0,0002
1,0 3,5
→
KCl | KCl 0,0007
0,1 3,5
→
KCl | KCl 0,0011
0,01 3,5
→
KCl | KCl 0,0004
0,1 1,0
←
NaOH | KCl 0,002
0,1 3,5
←
NaOH | KCl 0,006
0,1 1,0
←
NaOH | KCl 0,020
0,1 0,1

NaCl | KCl 0,0002
0,1 3,5
←
NaCl | KCl 0,0009
0,1 1,0
←
NaCl | KCl 0,0046
0,1 0,1

[1]) E. J. ROBERTS u. F. FENWICK, J. Am. chem. Soc. 49, 2787. 1927. Bei anderen Anordnungen läßt man die Lösungen einfach direkt gegeneinander strömen und an der Berührungsstelle abfließen.

Da die Eliminierung der Flüssigkeitsspannung rechnerisch nicht streng durchzuführen ist, sucht man sie nach Möglichkeit experimentell zu unterdrücken. Man bringt die Lösungen nicht direkt zur Berührung, sondern schaltet zwischen sie Chlorkaliumlösung (3,5 normal). Da deren Ionen nahezu gleiche Beweglichkeit haben und im Verhältnis zu den meisten in Betracht kommenden Elektrodenflüssigkeiten hoch konzentriert sind, so wird die Flüssigkeitsspannung weitgehend vernichtet[1]), und zwar so weit, daß, abgesehen von konzentrierten starken Säuren, meist höchstens einige Millivolt übrigbleiben. Praktisch meist ausreichen wird die Annahme, daß bei Salzen die Spannung nahezu Null beträgt. Nach BJERRUM soll man noch eine zweite Messung mit $\frac{3,5}{2}$ KCl machen und die Differenz beider Werte π zu dem von 3,5 KCl addieren, um die praktisch reine Konzentrationsspannung π zu erhalten, also

Kann man KCl nicht nehmen (z. B. bei Silberlösungen), so verwendet man gesättigte Lösungen von Ammonnitrat[3]) oder Natriumnitrat[4]), dagegen nicht Kaliumnitrat oder dessen Gemische mit Natriumnitrat. Bei zwei starken Säuren (HCl, H_2SO_4) wirkt sehr günstig Lithiumacetat (gesättigt), da sich dann beiderseits die Anordnung HCl | LiCl | Li-Acetat ausbildet[5]).

Bestimmung der Verdünnungs- und Überführungsarbeit eines Elektrolyten. (HELMHOLTZ). Am reinsten erhält man diese Arbeit, wenn man Elemente benutzt, die aus einer Metallelektrode (die bezüglich des Metallions reversibel ist) und einer Elektrode, die bezüglich des Anions reversibel ist

[1]) BJERRUM, Z. physikal. Ch. 53, 429. 1905; Z. Elektrochem. 17, 58, 389. 1911; s. a. TOWER, Z. physikal. Ch. 20, 200. 1896.

[2]) Es scheint, daß diese Extrapolation etwas zu weit führt und $\pi = \pi_{3,5}$ $\frac{1}{2}(\pi_{3,5} - \pi_{1,75})$ der Wahrheit näher kommt. Die geringe Ungleichheit der Ionen- des gesättigten KCl kommt einigermaßen dann in Betracht, wenn es sich um den Absolutwert einer Halbelektrode handelt, jedoch nur ausnahmsweise dann, wenn die Differenz zweier Elektroden bestimmt werden soll. Man wird überhaupt mit einer Unsicherheit von durchschnittlich etwa 0,001 Volt auch bei diesem Verfahren rechnen müssen, da Dissoziation und Ionenbeweglichkeit von konzentrierten Lösungen (speziell von KCl) nicht genügend bekannt sind (s. oben S. 580), vgl. auch N. BJERRUM und UNMACK, Danske Vid. Selsk. Medd. IX, 1. 1929.

[3]) CUMMING, Z. Elektrochem. 13, 17. 1907.

[4]) DRUCKER, LANG u. HÜTTNER, Z. physikal. Ch. 125, 394. 1927.

[5]) Vgl. vorstehendes Zitat. Denselben Effekt wird wahrscheinlich Natriumformiat ergeben.

(z. B. Elektrode zweiter Art, Halogenelektrode, Sauerstoffelektrode) kombiniert sind. Schaltet man zwei derartige Elemente mit verschieden konzentrierten Elektrolyten gegeneinander, so ist das ganze ein Konzentrationselement ohne Diffusion (Konzentrationsdoppelkette). Seine E. K. multipliziert mit $96{,}50 \cdot 10^3$ Coulombs ergibt die Arbeit, die bei der Verdünnung von 1 Äquivalent des Elektrolyten von der einen Konzentration bis zur anderen zu gewinnen ist. Befindet sich allgemein der Elektrolyt in beiden Elementen in zwei verschiedenen (im weitesten Sinne des Wortes) Lösungsmitteln, so mißt die E. K. multipliziert mit $96{,}50 \cdot 10^3$ Coulombs immer die Arbeit der Überführung von 1 Äquivalent des Elektrolyten aus der einen Lösung in die andere[1]).

Weniger rein und voraussetzungsfrei erhält man die Verdünnungs- resp. Überführungsarbeit durch „Konzentrationselemente mit Diffusion“:

	Metall	Salzlösung konz. — Salzlösung verd.	Metall
oder:			
	Elektrode reversibel in bezug auf Anion	Salzlösung konz. — Salzlösung verd.	Elektrode reversibel in bezug auf Anion

Die E. K. an der Berührungsstelle der beiden verschiedenen Salzlösungen muß bekannt sein. Näheres z. B. Nernst[2]). Aus den Werten der E. K. einer Konzentrationskette mit Diffusion und einer ohne Diffusion kann die „Überführungszahl“ des Elektrolyten berechnet werden (Helmholtz); vgl. Kap. 18.

Einen Spezialfall des Obigen bildet die Bestimmung der Wertigkeit eines Ions resp. des Molargewichtes eines undissoziierten Salzes aus der Abhängigkeit der E. K. von der Verdünnung[3]).

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und der Abnahme der freien Energie einer Reaktion. Oxydations- und Reduktionsvorgänge lassen sich meist direkt zu elektromotorisch wirksamen Kombinationen vereinigen. Das allgemeine Prinzip zur Verwendung besteht darin, daß man die unmittelbar aufeinander reagierenden Stoffe räumlich trennt, so daß alle Vorgänge nur dadurch zustande kommen können, daß gleichzeitig Elektrizität durch die Elektroden in den Elektrolyten tritt.

Andere Vorgänge lassen sich häufig an Oxydations- und Reduktionsvorgänge koppeln. Einige Beispiele werden das Gesagte illustrieren:

---

[1]) Vgl. z. B. Luther, Z. physikal. Ch. **19**, 543. 1896; Dolezalek, daselbst **38**, 487. 1901.

[2]) Z. physikal. Ch. **38**, 487. 1901.

[3]) Vgl. z. B. Ogg, Z. physikal. Ch. **27**, 285. 1898. Brodsky, Z. Elektrochem. **35**, 833. 1929 und **36**, 268 1930.

Element					Vorgang	
Pt	MnO_4 + H	Indiff. Elektrolyt	++	Pt	Oxydation	+++ → ++
Ag	Cl AgCl fest	Indiff. Elektrolyt	Ag	Ag	Fällung	Cl → AgCl fest
Pt		Indiff. Elektrolyt		Pt H_2	Neutralisation	− +
Pt	Lösung gesättigt Bodenkörper	Pt O_2 Pt O_2	reines Wasser		Destillation von Wasser	fester Stoff + Wasser → gesättigte Lösung
Sn weiß	Zinnsalz			grau	Allotrope Umwandlung	grau

Theoretisch richtiger (aber experimentell nur selten ausführbar) ist es, Berührungsstellen verschiedener Elektrolyte zu vermeiden.

Die E. K. derartiger umkehrbarer Elemente steht in naher Beziehung zu der „freien Energie“ des Vorganges sowie zur Konstanten des Gleichgewichts, das sich bei der unmittelbaren Berührung der reagierenden Stoffe schließlich einstellen würde[1]).

Der Temperaturkoeffizient der E. K. und die E. K. stehen in naher Beziehung zu der Reaktionswärme des Vorganges. Man kann auf diese Weise eine der drei Größen durch experimentelle Bestimmung der beiden anderen ermitteln[2]).

Erleidet eine feste Phase, die am elektromotorischen Vorgang beteiligt ist, bei einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung, so wird der Temperaturkoeffizient der E. K. bei dieser Temperatur unstetig[3]).

Bestimmung des stromliefernden Vorganges. Man ist häufig im unklaren, welcher Vorgang an der Elektrode stromliefernd wirkt. Man ver-

[1]) Vgl. VAN'T HOFF, Chemisches Gleichgewicht, S. 98 (OSTWALDS Klassiker, Nr. 110, herausgegeb. v. BREDIG). Auch KNÜPFFER, Z. physikal. Ch. 26, 255. 1896; SAMMET, ebenda 53, 641. 1905.

[2]) VAN'T HOFF, l. c. 103; RICHARDS u. LEWIS, Z. physik. Ch. 28, 1. 1899.

[3]) COHEN, Z. physikal. Ch. 14, 53. 1894 und später. Über Druckeinfluß vgl. COHEN u. SCHUT, Piezochemie (Leipzig, Akad.. Verlagsgesellschaft).

sucht dann durch systematische Veränderung der Konzentration der verschiedenen Stoffe in der Umgebung der Elektrode herauszufinden, welche auf die E. K. einen Einfluß ausüben. Die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration dieser Stoffe ergibt dann, die Gültigkeit der Formel S. 554 vorausgesetzt, die Gleichung der an der Elektrode stattfindenden Reaktion. Die Bemerkungen S. 553 bis 556 sind in solchen Fällen besonders sorgfältig zu beachten. Trotzdem führt das Verfahren häufig nicht zum Ziel[1]).

Bestimmung von Konzentrationen. Ist der Elektrodenvorgang bekannt, oder ist die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration der umgebenden Stoffe empirisch ermittelt, so kann man umgekehrt die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in einer gegebenen Lösung auf elektromotorischem Wege bestimmen. Besonders geeignet sind hierzu gut umkehrbare Elektroden: Metallelektroden, Elektroden zweiter Art, Halogenelektroden, Wasserstoffelektroden, Mangansuperoxyd- und Bleisuperoxydelektroden. Kennt man z. B. die E. K. von Silber gegen eine Silberionlösung von bekannter Konzentration, so kann man aus der E. K., die Silber z. B. gegen eine Kaliumsilbercyanidlösung zeigt, nach der Formel S. 554 die Konzentration des Silberions in dieser Lösung berechnen. Ebenso kann man mit einer Quecksilber-Mercurosulfat-Elektrode die Konzentration von Sulfation bestimmen. Kennt man die E. K., welche einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Ferriion zu Ferroion entspricht, so kann man durch Messung der E. K. dieses Konzentrationsverhältnis in einem Gemenge von Ferro- und Ferricyankalium oder von Ferro- und Ferrioxalat bestimmen.

Der Vorzug dieser Methoden besteht darin, daß andere in der Lösung vorhandene Stoffe meist nur einen relativ geringen Einfluß ausüben. Bei allen derartigen Bestimmungen ist darauf zu achten, daß keine spontanen Reaktionen eintreten; in solchen Fällen führt häufig ein Umweg zum Ziel, vgl. Luther[2]).

Löslichkeitsbestimmung. Einen weiteren Spezialfall der Ionenkonzentrationsbestimmung bildet die elektrometrische Löslichkeitsbestimmung. In einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes ist das Produkt der Ionenkonzentration (das sog. Löslichkeitsprodukt) eine Konstante. Ist die Konzentration des (im Überschuß vorhandenen) Anions bekannt, die Konzentration des Metallions mit Hilfe einer Metallelektrode auf elektromotorischem Wege ermittelt, so erhält man das Löslichkeitsprodukt durch Multiplikation beider Konzentrationen. In Lösungen eines binären Elektrolyten,

[1]) Vgl. Abegg u. Loimaranta, Z. Elektrochem. 13, 33, 1907; Luther ebenda S. 289.

[2]) Z. physikal. Ch. 36, 491. 1901.

wo keines der Ionen im Überschuß ist, wäre die Konzentration des Kations = der Konzentration des Anions = der Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt. Kann man das Salz als vollständig dissoziert ansehen, so ist die Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt identisch mit der Löslichkeit[1]).

Auch zur Ermittlung der Konstitution von Amalgamen und Legierungen kann man Konzentrationsketten verwenden. Man benutzt eine beliebige Lösung eines Salzes des weniger edlen der beiden Metalle (z. B. $ZnSO_4$ für Messing oder Zinkamalgam) und als Elektroden zwei nach verschiedenen Verhältnissen gemischte Proben der Legierung, z. B. ein- und zweiprozentiges Zinkamalgam. Die elektromotorische Kraft des Elements hängt dann nur vom Verhältnisse der Zinkkonzentrationen im Amalgame ab, nach der Formel (bei Zimmertemperatur)

Hier sind P_1 und P_2 die Konzentrationen des Zinks im Amalgam und n die Zahl, welche angibt, ob das Zink als Zn_1 oder als Zn_2, Zn_3 usw. im Amalgam anzunehmen ist[2]).

Elektrometrische Titration. Eine Salzsäurelösung von 0,1 Mol/l mit Wasserstoffelektrode sei gegen eine Kalomelnormalelektrode geschaltet, ihr Volumen betrage genau 20 cm³. Sehen wir ab von dem Vorhandensein einer Diffusionsspannung, welche praktisch fast ganz ausgeschaltet werden kann (vgl. S. 582), so beträgt die Spannung dieser Kette $\varepsilon = 0{,}347$ Volt. Man füge jetzt 2 cm³ einer Lauge von der gleichen Konzentration zu; die partielle Neutralisation äußert sich in einer Änderung der Spannung gemäß der Formel von NERNST[3]). $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0{,}058 \log \frac{c_1}{c_2}$, wenn c_1 und c_2 die Konzentrationen des H-Ions vor und nach dem Zusatz bedeuten. Fährt man mit dem Zusatze fort, so ergibt sich für ε und c folgende Tabelle:

---

[1]) Vgl. GOODWIN, Z. physikal. Ch. 13, 577. 1894. Weitere Literatur bei ABEGG u. COX, ebenda 46, 1. 1903.

[2]) Vgl. z. B. G. MEYER, Z. physikal. Ch. 7, 477. 1891; O. SACKUR, Habilitationsschrift. Breslau 1905.

[3]) Die Konzentrationsänderung durch Verdünnung wird der Einfachheit halber hier ebenfalls vernachlässigt, näheres siehe unten S. 587. Die theoretische Begründung stützt sich hier auf die „klassischen" Formeln, und zwar ist oben die Änderung des Dissoziationsgrades ebenfalls nicht in Betracht gezogen. Für die praktische Anwendung sind alle diese Vereinfachungen nur von sekundärer Bedeutung.

cm^3 Laugenzusatz $= v$	c	ε	$-\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}$
0	0,1	+ 0,347	0,0015
2	0,09	0,344	0,0015
4	0,08	0,341	0,0015
6	0,07	0,338	0,002
8	0,06	0,334	0,002
10	0,05	0,330	0,002
12	0,04	0,324	0,0035
14	0,03	0,317	0,005
16	0,02	0,307	0,009
18	0,01	0,289	0,145
20	$1{,}10^{-7}$	0,000[1])	0,145
22	$1{,}10^{-12}$	— 0,289	0,009
24	$0{,}5 \cdot 10^{-12}$	— 0,307	0,005
26	$0{,}32 \cdot 10^{-12}$	— 0,316	0,0035
28	$0{,}25 \cdot 10^{-12}$	— 0,324	0,002
30	$0{,}2 \cdot 10^{-12}$	— 0,330	

Man erhält also einen Verlauf von ε mit der Menge v des Zusatzes, der der Fig. 438 entspricht[2]). Trägt man die Differenzenquotienten $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}$ gegen v auf[3]), so ergibt sich Kurve a in Fig. 439 (b zeigt wieder den stetigen Verlauf). Es ist dann sofort der Wert von v abzulesen, welcher genau der Spitze, d. h. der vollständigen Neutralisation entspricht. Damit ist die anfängliche Säurekonzentration durch elektrometrische Titration festgestellt.

Die Kalomelelektrode läßt sich vermeiden, wenn man in die Lösung zwei gleichartige Lösungen eintaucht, deren eine (Fig. 440) von einem sehr engen Rohr umgeben ist[4]). Dadurch wird ein ganz kleiner Teil der Lösung gegen die Rührwirkung geschützt und die in ihm steckende Elektrode behält konstante Spannung. Der Kurvenverlauf beginnt dann mit der Spannungsdifferenz 0.

Berücksichtigt man bei der Zeichnung die Volumenänderung oder hat man andere Werte der Volumina oder der Konzentration als hier, so verschieben sich die Verhältnisse nur quantitativ insofern, als die beiden Kurventeile

[1]) Daß gerade hier $\varepsilon = 0$ wird, beruht auf den zufällig gewählten Verhältnissen, z. B. dem Werte der Kalomelektrode.

[2]) Es ist zur Zeichnung nicht nötig, ε auszurechnen, sondern man trägt die ihm proportionalen Brückenwerte auf.

[3]) Vgl. Hostetter u. Roberts, J. Am. chem. Soc. **41**, 1341. 1919.

[4]) E. Müller, Z. physikal. Ch. **135**, 102. 1929. Eine andere einfache Form bei u. Boldyreff, J. Am. chem. Soc. **51**, 471. 1929. Dort weitere Zitate.

unsymmetrisch werden. Dies kommt nur für die Frage der erreichbaren Genauigkeit in Betracht, und es ist auch gleichgültig, ob man etwaige Rechnungen nach „klassischen" oder „modernen" Formeln durchführt, da man ja entweder nur graphisch beide Kurventeile von Fig. 439 bis zu ihrem Schnittpunkte zu extrapolieren hat, oder, wenn man sehr genau vorgehen will, Interpolationsformeln für beide ausrechnet, die mit der Theorie nichts zu tun haben[1]).

Das Prinzip ist auf jede Elektrolytlösung anwendbar, die ein konzentrationsrichtig anzeigendes, d. h. reversibel arbeitendes Halbelement auf-

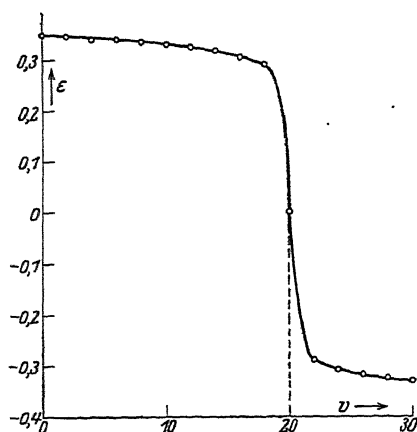



Fig. 438. Elektrometrische Titration. Spannungsverlauf

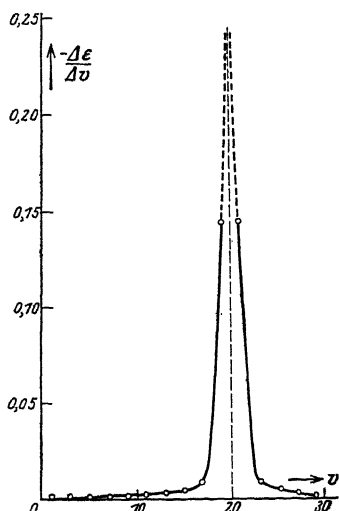



Fig. 439. Elektrometrische Titration. Verlauf der Differenzenquotienten

zubauen erlaubt und genügend scharfen chemischen Umschlag mit der Titrierflüssigkeit gibt, also auch auf Fällungsvorgänge (z. B. $Ag' + Cl' = AgCl$), und zwar um so besser, je geringer die Löslichkeit des Reaktionsproduktes ist, ferner auf Oxydationsprozesse ($Fe'' \rightarrow Fe'''$) usw. Der Titration mittels Farbindikatoren ist es in quantitativer Hinsicht im allgemeinen nicht überlegen[2]).

[1]) Dieses rechnerische Verfahren ist sehr umständlich und kommt für Serienmessungen der Praxis nicht in Frage. Seine Anwendung ist zu empfehlen, wenn die Intervalle von v nicht gleich groß gemacht werden können. Vgl. dazu B. CAVANAGH, J. chem. Soc. London, 1928, 843, 855.

[2]) Außerdem braucht man natürlich wesentlich mehr Titrierflüssigkeit.

Die erreichbare Genauigkeit wird zunächst eingeschränkt durch die Abhängigkeit des Diffusionspotentials von der Zusammensetzung und Konzentration. Da dieses, wie S. 575 dargelegt wurde, schon bei konstanten Verhältnissen höchstens auf Zehntelmillivolt sicher bekannt ist, 0,0001 Volt aber 0,3% der Konzentration entspricht (vgl. S. 571), so ist schon hierdurch eine untere Grenze der Unsicherheit gegeben. Weiterhin aber muß man beachten, daß nicht der Fehler bestimmend ist, den das gesamte zur Neutralisation nötige Volumen v hat, sondern der Fehler der Differenzen $v_1 - v_2$. Mißt man, wie in unserem Beispiele, je 2 cm³ mittels einer gewöhnlichen Bürette ab, so ist $v_1 - v_2$ bei einem Ablesefehler von $\pm$ 0,01 cm³ jeweils um 1% unsicher, und man hat selbst bei sorgfältiger Ausgleichung der Kurven mit einem Fehler von 0,5% zu rechnen. Dessen Einfluß auf die Lage des Schnittpunktes in Fig. 439 hängt von der Kurvenrichtung und damit auch von der Umschlagschärfe (Lage des Gleichgewichtes) ab. Man kann ihn natürlich verringern, wenn man die 2 cm³ jedesmal mittels einer guten Vollpipette abmißt[1]), die (vgl. Kap. 8, S. 225) auf 0,1% sicher arbeitet. Doch ist dies unbequem; und eine Bürette von größerer Genauigkeit (Teilung in 0,01 cm³) faßt meist nicht genug Titrierlösung. Besser ist es schon, den Hauptteil der Flüssigkeit, etwa 90% — nach vorhergegangener ungefährer Bestimmung — auf einmal zuzufügen, so daß dieser wesentlich nur mit dem gewöhnlichen Abmeßfehler behaftet ist, alsdann erst die Spannung zu messen und nun mittels feiner Bürette auszutitrieren. Man erhält dann nur den wesentlichen mittleren Teil der Kurve — den anderen braucht man nicht — diesen aber mit größerer Genauigkeit. Der Maßstab der Abszisse kann dann auch größer gemacht werden[2]).

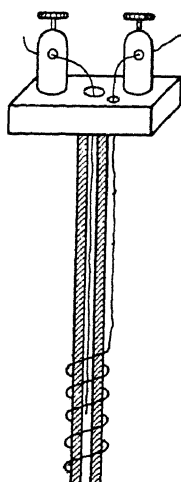



Fig. 440. Titrier-Doppelelektrode

Man wird deshalb dieses Verfahren hauptsächlich in solchen Fällen anwenden, wo passende Farbindikatoren nicht bekannt oder nicht anwendbar sind, z. B. bei farbigen oder dunklen Lösungen. Auch kann es bei hohen Verdünnungen den Vorzug verdienen, wenn man ein im Verhältnis zur Menge

[1]) Verdünnen der Titrierlösung vermindert die Steilheit des Anstieges.

[2]) Mit ganz besonderer Berücksichtigung der Fehlerquellen ist Genauigkeit auf 0,1% wohl erreichbar, nach E. Lange und E. Schwartz (Z. physikal. Ch. 129, 111. 1927) kann man bis auf 0,01% kommen. Für gewöhnliche Bestimmungen, bei denen auf Einfachheit und Raschheit Gewicht gelegt werden muß, gilt dies aber kaum.

der Substanz großes Quantum des Indikators zusetzen müßte[1]). Den großen Widerstand solcher Lösungen kann man dann durch Anwendung eines Spiegelgalvanometers, einer Verstärkereinrichtung (s. o.) oder einfacher durch Zufügen eines die Reaktion nicht störenden Salzes unschädlich machen.

Dies letzte Mittel ist überhaupt immer zu empfehlen, da es der Veränderung des Diffusionspotentials entgegenwirkt[2]).

441. Kurve [...]ifferentialtitra[...] bei abwechselndem Zusatze

Unter Umständen ist das Verfahren der differentiellen elektrometrischen Titration von Vorteil, wenn auch nicht genauer. Der auch auf andere Methoden anwendbare Grundgedanke[3]) besteht darin, die gesamte Lösung in zwei Teile zu zerlegen, diese mittels zweier gleichartiger[4]) Elektroden zu einer Kette zusammenzustellen, die dann anfangs natürlich spannungslos ist, und nun in jede einzeln aus je einer Bürette Meßlösung einlaufen zu lassen. Wählt man etwa beide Teile gleichgroß, gibt dann zum ersten 2 cm³ Meßlösung, hierauf zum zweiten, ersten, zweiten, ersten usw. abwechselnd je 4 cm³ zu, so wird die Spannung etwa nach Fig. 441 verlaufen, und der Endpunkt für jede Hälfte liegt dann bei E in der Mitte des großen Ausschlages. Besser läßt man in jede Hälfte aus zwei Büretten mit genau gleicher Geschwindigkeit zufließen, nachdem man der einen Lösung eine bekannte kleine Menge Titrierflüssigkeit φ zugefügt hat. Dann verläuft die Kurve gemäß der Fig. 439, d. h., der Spannungsunterschied steigt erst langsam, dann schneller und sinkt endlich scharf ab; man erhält also ebenfalls, aber bequemer, den Differenzenquotienten $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$. Beide [...]etten müssen genau gleichzeitig geöffnet und gesperrt werden können, [...]Lösungen sind dauernd mechanisch zu rühren. Die Stärke des Haupt[...]schlages hängt von φ ab[4]).

---

[1]) Vgl. z. B. F. LÜHR, Diss. Leipzig 1929; WEIGERT u. LÜHR, Z. Elektrochem. [...]605. 1928.

[2]) Sollte der dadurch verursachte „Salzfehler" (d. h. die Änderung des Aktivi[...]koeffizienten) in Betracht kommen können, so bestimmt oder berechnet man [...]e besonders.

[3]) D. C. Cox, J. Am. chem. Soc. 47, 2138. 1925.

[4]) Vgl. Cox, l. c., sowie WEIGERT und LÜHR, die mit Mikromengen gearbeitet

Dieses Verfahren ist natürlich etwas mühsam wegen der genauen Abstimmung des Zuflusses. Man hat deshalb Vereinfachungen vorgenommen, die die zweite Bürette entbehrlich machen[1]). Man teilt die Versuchslösung nicht, sondern bringt zwei einzelne Elektroden hinein und bildet daraus, eventuell unter Miteinschaltung eines Widerstandes *W*, ein Element. Die eine Elektrode taucht frei in die Lösung, die andere ist von einem engen Hilfsgefäß umgeben, das einen kleinen Teil gegen die Rührung schützt, aber die Stromleitung nicht hindert. Wenn dann der Hauptmenge Titrierflüssigkeit zugesetzt wird, entsteht natürlich eine Spannungsdifferenz. Diese verschwindet nach kurzer Freigabe der geschützten Elektrode, die leicht mit einem Handgriffe vorgenommen werden kann. So fährt man fort wie bei dem integralen Verfahren, die Ausschläge wachsen langsam, plötzlich rasch und fallen dann ab. Bei passend gewähltem Vorschaltwiderstande *W* kann man auch statt der Brückenverschiebung direkt den Galvanometerausschlag benutzen. Dafür eignet sich der kleine Apparat von E. MÜLLER (Fig. 440), wenn man das Glasröhrchen nicht dauernd verschließt, sondern oben ein Kautschukhütchen aufsetzt und es durch leichten Druck auf dieses (wie bei der Pipettenelektrode, Fig. 428) nach jeder Ablesung entleert und wieder füllt[2]).

Das Differentialverfahren kann auch für zweibasische Säuren resp. analoge Fälle angewendet werden, wo man zwei Indikatoren brauchen würde[3]).

Eine Abänderung des Differentialverfahrens besteht in der Anwendung von zwei verschiedenen Metallen, die beide als Elektroden in die Lösung tauchen und sich gegen Titeränderungen verschieden verhalten[4]).

Auch nicht reversibel arbeitende Elektroden können, sofern sie überhaupt nicht auf die Konzentrationsänderung reagieren, als konstante Bezugselektroden in der Versuchslösung selbst dienen[5]).

[1]) D. A. McINNES u. P. T. JONES, J. Am. chem. Soc. **48**, 2831. 1926; McINNES, Z. physikal. Ch. **130**, 217. 1927; McINNES u. M. DOLE, J. Am. chem. Soc. **51**, 1119. 1929; W. A. ROTH, Z. Elektrochem. **33**, 127. 1927; N. H. FURMAN u. O. M. EVANS, J. Am. chem. Soc. **51**, 1128. 1929.

[2]) HALL, JENSEN u. BÄCKSTRÖM, J. Am. chem. Soc. **50**, 2217. 1928.

[3]) COX, l. c. McINNES u. JONES, l. c.

[4]) Vgl. N. H. FURMAN u. E. B. WILSON, J. Am. chem. Soc. **50**, 277. 1928 (Platin-Wolfram); E. MÜLLER u. H. KOGERT, Z. physikal. Chem. **136**. 437. 1928 (blankes und grau platiniertes Platin).

[5]) Vgl. z. B. außer den Zitaten der vorigen Anm. FURMAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 263. 1928; POPOFF u. HENRY, Ind. eng. Chem. **20**, 534. 1928.

Im übrigen sei auf Spezialwerke verwiesen[1]).

Stromspannungskurve. Eine Zelle aus zwei Elektroden und einem (oder mehreren hintereinander geschalteten) Elektrolyten hat im allgemeinen eine E. K. Läßt man durch die Zelle einen Strom gehen, so wird durch Konzentrationsänderung der an den Elektroden befindlichen Stoffe die ursprüngliche E. K. geändert. Diese Änderung nennt man Polarisation. Da die E. K. und die Polarisation einer Elektrode unabhängig sind von den entsprechenden Größen der anderen Elektrode, so ist es zweckmäßig, sie getrennt mittels Hilfselektroden zu messen.

Um experimentell einfache Bedingungen zu haben, ist es indessen vorteilhaft, die zu messende Elektrode viel polarisierbarer als die andere zu machen und den Widerstand der Zelle klein zu nehmen. Hierdurch wird erzielt, daß die Änderung der angelegten Spannung gleich der Änderung der Versuchselektrode ist.

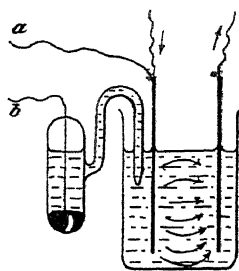



Fig. 442. Polarisationsmessung mit Hilfselektrode

Man mißt die E. K. zwischen der Hilfselektrode und der entsprechenden polarisierten Elektrode entweder während des Stromdurchganges oder unmittelbar durch Unterbrechung des polarisierenden Stromes. Um derartige Umschaltungen möglichst rasch zu bewirken, dient zweckmäßig ein Stimmgabelunterbrecher oder ein Rotationsunterbrecher[2]). Man taucht die Mündung der Hilfselektroden, um sie der Wirkung des Spannungsabfalls möglichst zu entziehen, dicht hinter die zu messende Elektrode (Fig. 442)[3]). Trotzdem kann die Bildung von schlecht leitenden Schichten zu Fehlern führen (siehe Ventilzellen).

Man bestimmt am besten die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte und trägt die Ergebnisse in Koordinatenpapier ein, wobei meist die E. K. zwischen Elektrode und Elektrolyt oder zwischen Elektrode und Hilfselektrode als Abszisse, die Stromdichte als Ordinate gewählt wird. Je steiler die Kurve verläuft, um so unpolarisierbarer ist die Elektrode.

[1]) E. MÜLLER, Elektrometrische Maßanalyse (Dresden, TH. STEINKOPFF), J. M. KOLTHOFF u. N. H. FURMAN, Potentiometric Titration (New York, J. WILEY and SONS), deutsche Ausgabe. Zur Kritik der Genauigkeit vgl. auch F. AUERBACH u. E. SMOLCZYK, Z. physikal. Ch. 110, 65. 1924; F. L. HAHN u. M. FROMMER, ebenda 127, 1. 1927; E. LANGE u. E. SCHWARTZ, ebenda 129, 111. 1927 u. Z. Elektrochem. 32, 245. 1926.

[2]) Vgl. LE BLANC, Z. physikal. Ch. 5, 469. 1890; 8, 299. 1891. Weitere Literatur bei LE BLANC, Lehrb. der Elektrochemie (Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft).

[3]) Vgl. HABER, Z. physikal. Ch. 32, 208. 1900.

Diejenige Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, bei welcher trotz steigender Stromdichte die Polarisation sich nur relativ wenig ändert, nennt man die anodische resp. kathodische Zersetzungsspannung der Lösung. Zersetzungsspannungen sind nur dann scharf definiert und bestimmbar, wenn die neu entstehenden Stoffe sich an der Elektrode als feste oder gasförmige (seltener flüssige) Phasen ausscheiden, also eine geringe Löslichkeit haben. Die Polarisationskurve besteht dann aus einem nahezu horizontalen (stromlosen) und einem nahezu vertikalen Ast (konstanter Polarisation), welche durch einen „Knickpunkt" verbunden sind (Fig. 443*a*). Sind die entstehenden Stoffe löslich, so ist der „Knick" mehr oder weniger abgerundet (Fig. 443*b*). Zudem ist seine Lage in viel höherem Maße von den Diffusions- und Vermischungsbedingungen, der Dauer des Stromdurchganges und endlich den Einheiten, in denen man Stromstärke und E. K. ausdrückt, abhängig, so daß die Bestimmung der Zersetzungsspannung in solchen Fällen mit einer gewissen Willkür behaftet ist. Häufig treten mehr als ein Knickpunkt auf, über deren Deutungen die Meinungen geteilt sind.

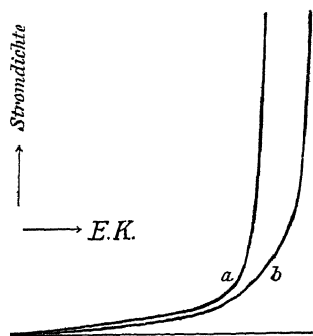



Fig. 443. Zersetzungsspannung

So unsicher die absolute Lage der Knickpunkte ist, so wichtige Schlüsse gestattet die relative Lage verschiedener Zersetzungsspannungskurven, die mit demselben Apparate unter gleichen Bedingungen an verschiedenen Stoffen und Konzentrationen vorgenommen werden.

Daß Lage und Schärfe des „Knickpunktes" vom Maßstabe der Zeichnung abhängig sind, zeigt sich, wenn man statt der Stromdichten deren Logarithmen aufträgt. (Vgl. WESTHAVER)[1]), PREUNER und LUDLAM[2]), HABER und RUSS[3]) s. u.) Es sollte stets diese Darstellung gewählt werden[4]).

Nicht weniger wichtig für die Kenntnis des Elektrodenvorganges ist die „Grenzstromdichte", d. h. diejenige nahezu konstante maximale Stromdichte, die innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Elektroden-

[1]) Z. physikal. Ch. 51, 65. 1905.

[2]) Ebenda 59, 682. 1907.

[3]) Ebenda 47, 257. 1904. Weitere Literatur bei LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie.

[4]) Zur Aufzeichnung empfiehlt sich die Benutzung von Koordinatenpapier mit logarithmischem Netz (erhältlich bei SCHLEICHER & SCHÜLL in Düren und bei GEBR. WICHMANN in Berlin, Karlstraße).

spannung ist. Die Erscheinung entsteht dadurch, daß die chemische oder osmotische Nachlieferung des an der Elektrode verbrauchten Stoffes ihren Grenzwert erreicht. Durch Variation der Diffusionsbedingungen (Rührung, Dicke der Diffusionsschicht, Stromdichte) der chemischen Nachlieferungsbedingungen (Elektrodenmaterial, Katalysatoren und „Gifte", Konzentration) kann man eine Entscheidung herbeiführen, ob die Polarisation vorzugsweise eine „chemische" oder eine „Konzentrationspolarisation" ist. Da Übergangswiderstände die Messungen fälschen können, sind sie zu eliminieren[1]). Der stationäre Zustand stellt sich nicht momentan ein. Brauchbare Resultate erhält man im allgemeinen nur, wenn er jeweils eingetreten ist, oder wenn die Änderung als Funktion der Zeit ausgedrückt wird; und zwar kann man entweder bei konstanter Stromdichte die Polarisation ihren konstanten Wert erreichen lassen, oder umgekehrt bei konstanter Polarisation die Stromdichte. (Über Vorteile und Nachteile beider Methoden s. u. WESTHAVER, BRUNNER.) Meist wird gemischt gearbeitet und der stationäre Zustand nicht vollständig abgewartet[2]).

Fig. 444.
Knickpunkt und Sättigungsstrom

Fig. 444 zeigt die sämtlichen Erscheinungen (*b* Knickpunkt, *c d* Grenzstrom).

Um die Hilfselektrode möglichst nahe an die zu untersuchende Elektrode heranzubringen, kann man ihr eine haarfeine, biegsame Spitze geben, die durch die Rührerwirkung an die Elektrodenfläche gepreßt wird[3]).

Die Schaltung ist schematisch in Fig. 445 abgebildet. (Andere Anordnungen in der Literatur.)

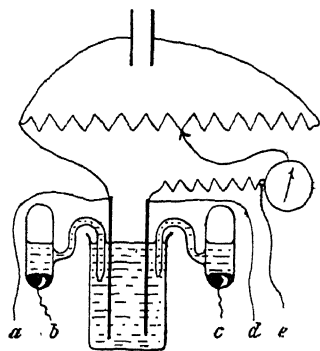



Fig. 445. Messung mit zwei Hilfselektroden.

Eine konstante Stromquelle ist durch einen Widerstand geschlossen, von dem mittels eines Gleitkontaktes eine veränderliche Potentialdifferenz zu den Elektroden geführt werden kann. Das Galvanometer mißt die Stärke des durchgehenden Stromes. Die Stromstärke kann auch durch Messung

[1]) Vgl. BABORÓVSKY, Z. Elektrochem. **11**, 465. 1905.

[2]) Zum Beispiel BOSE, Z. Elektrochem. **5**, 153. 1898; KARAOGLANOFF, ebenda **12**, 5. 1906; H. J. S. SAND, Z. physikal. Ch. **35**, 641. 1901.

[3]) LUGGIN, vgl. HABER, Z. physikal. Ch. **32**, 208. 1900.

der Potentialdifferenz an den Enden *d* und *e* eines konstanten Widerstandes, oder zwischen den beiden identischen Normalelektroden (*b* und *c*) bestimmt werden (s. w. u.). Man macht die Messungen von Stromstärke und Potentialunterschieden sowohl unmittelbar nach der Einstellung der Veränderung der primären E. K., wie auch nach bestimmten Zeiten, bis Konstanz der Stromstärke eintritt. Während des ganzen Versuches muß gut gerührt werden.

Wird nach der „Strommethode“ gearbeitet, so wird eine starke konstante (Akkumulatoren-)Batterie, etwa 10—100 Volt, durch die Zelle und einen sehr großen unpolarisierbaren variablen Widerstand geschlossen und der zeitliche Verlauf der Polarisation verfolgt. Über Verwendung von Nernst-Lampen-Widerständen zur Konstanthaltung des Stroms bei wechselnden Spannungen siehe Bodenstein und Pohl[1]).

Die notwendige Herstellung definierter (und eventuell bekannter) Schichtdicken kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Wenn die Gleichförmigkeit der Rührerwirkung nicht sicher ist, kann die zylindrische Elektrode mit Pergamentpapier umwickelt werden (Thatcher). Rasches Rotieren der Elektrode selbst, entweder um ihre Längsachse oder exzentrisch (Merriam, Eucken) ist sehr wirksam. Die Grenzstromstärke ist proportional einer empirisch zu ermittelnden Potenz der Rührgeschwindigkeit (Brunner, Merriam). Als Elektrodenmaterial eignen sich Iridium und Platin.

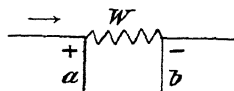



Fig. 446. Elektrometrische Bestimmung eines Spannungsabfalles

Elektrochemische Präparate. Im allgemeinen handelt es sich um dir Bestimmung der Abhängigkeit der Ausbeute, d. h. des Verhältnisses dee verschiedenen gleichzeitig entstehenden Stoffe, von den Versuchsbedingungen. Zu den Versuchsbedingungen sind zu zählen: E. K. der beiden Elektroden, Stromdichte, Elektrodenmaterial und Oberflächenbeschaffenheit, Konzentration der Lösung, Alkalität resp. Azidität, Lösungsmittel, Temperatur, Konvektion und Diffusion. Das Schema der Schaltung ist prinzipiell von der Fig. 445 nicht unterschieden. Die Theorie der elektrolytischen Darstellung chemischer Präparate ist in der Theorie der Stromspannungskurve enthalten[2]).

[1]) Z. Elektrochem. **11**, 375. 1905.

[2]) Über gebräuchliche Methoden für organische Verbindungen findet sich Näheres bei Tafel, Z. physikal. Ch. **34**, 199. 1900; **50**, 641. 1905; W. Löb, Elektrochemie d. organ. Verbindungen (Halle, W. Knapp 1905); ferner bei Elbs, Übungsbeispiele (Halle, W. Knapp); Brand, Elektrochem. Reduktion organ. Nitrokörper. Stuttgart, F. Enke. F. Foerster, Elektrochemie (Leipzig J. A. Barth); Kremann u. Müller, Bd. VIII, 2 des Handb. d. allgemeinen Chemie (Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft 1930).

Elektrometrische Bestimmung von Stromstärke und Widerstand. Ist W (Fig. 446) ein Widerstand von bekanntem Betrage (W Ohm), durch den ein Strom von unbekannter Stärke x fließt, und ist die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes $= \pi$ Volt, so ist $x = \pi : W$ Ampere. Die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes kann durch Vergleich mit dem Normalelement nach der Kompensationsmethode bestimmt werden; die Drähte a und b führen zu den Quecksilbernäpfen 2 und 3 der Fig. 417 (S. 552), wenn man dort X wegläßt.

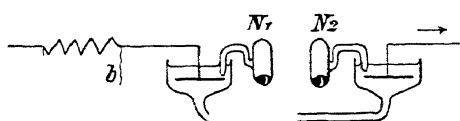



Fig. 447. Elektrometrische Bestimmung von Elektrolytwiderständen

Durchfließt derselbe Strom zwei Widerstände hintereinander, so verhalten sich die Potentialdifferenzen an den Enden der Widerstände, wie die Widerstände, so daß man den einen Widerstand bestimmen kann, wenn der andere bekannt ist. Diese Methode der Widerstandsbestimmung eignet sich auch zur Bestimmung elektrolytischer Widerstände (FUCHS).

Die Potentialdifferenz an den Enden des (gleichförmigen) Elektrolyten mißt man durch zwei gleiche Elektroden N_1 und N_2 (Fig. 447), deren Zuleitungsröhren dicht hinter den Elektroden münden[1]).

$$W_{\text{Lösung}} = \frac{\pi_{N_1} - \pi_{N_2}}{\pi_a - \pi_b}$$

In ähnlicher Weise können die Widerstandsänderungen während einer Elektrolyse verfolgt werden. Wegen etwaigen Auftretens von Diffusionsspannungen ist es besser, die Elektroden N_1 und N_2 in einiger Entfernung von den anderen Elektroden abzuzweigen (Fig. 444). Um den spezifischen Widerstand der Versuchslösung zu bestimmen, wiederholt man den Versuch im gleichen Gefäße mit einer Lösung von bekanntem spezifischem Widerstande (vgl. Kap. 16).

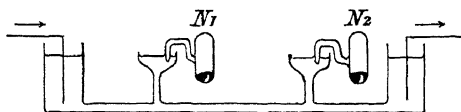



Fig. 448.
Widerstandsänderung während der Elektrolyse

Messung galvanischer Elemente mittels Elektronenröhren. Das Prinzip der Spannungsmessung mittels Elektronenröhren wird in Kap. 17 besprochen. Da es aber heute nicht selten praktisch benutzt wird, so seien hier zwei im Leipziger Physikalisch-Chemischen Institut erprobte Anordnungen

---

[1]) Vgl. etwa W. D. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. 42, 1648. 1920. Bezüglich der Korrektur für die weiten Teile des Rohres vgl. S. 525 Anm. 5.

beschrieben[1]), und dazu voraus bemerkt, daß man mit diesen Anordnungen etwa auf 1 Millivolt genau messen kann. Dies reicht für elektrometrische Titration aus; Präzisionsmessungen dagegen sind bisher mit solchen Einrichtungen noch nicht ausgeführt worden.

Die einfache Schaltung I (Fig. 449) kann angewandt werden, wenn die Messung nur kurze Zeit braucht. Ist länger dauernde Konstanz erforderlich, so benutzt man besser die automatisch regulierende[2]) Anordnung II (Fig. 450).

Fig. 449.
Einfache Röhrenschaltung für E. K.-Messung

Schaltung I. Es bedeuten: R_1 Dreh-Widerstand von 15 Ohm, R_2 und R_3 von je 1000 Ohm[3]), K Doppelröhre Telefunken RE134 G Millivoltmeter (bis 24 MV), T Schalter, x Anschluß der zu messenden Spannung. Zur Heizung dient ein zweizelliger Akkumulator, die übrigen Stromquellen können Trockenbatterien sein. In R_2 legt man, wenn nötig, noch einen variablen Widerstand von etwa 30 Ohm in Serie, um feiner abgleichen zu können.

Fig. 450.
Selbstregulierende Röhrenschaltung

Bei Inbetriebnahme der Schaltung bringe man vor Einschaltung der Batterien den Überbrückungswiderstand R_3 auf seinen kleinsten Wert. Durch Umlegen des Schalters T wird das Gitter direkt mit dem negativen Pol der Vorspannbatterie V verbunden. Dann heize man das Verstärkerrohr zur angegebenen Spannung (ca. 3,8 V), vergrößere R_3 ein wenig und verändere R_2 solange, bis der Galvanometerausschlag (nach links) wieder auf Null zurückgegangen ist. R_3 wird nun vorsichtig weiter vergrößert unter dauernder Kompensation des Galvanometerausschlages mittels R_2. Zur Eichung des Galvanometers wird an x ein definiertes Potential (Normalelement) angelegt und der Schalter T um-

[1]) Nach Angaben von Dr. K. RICHTER, Leipzig.
[2]) Vgl. TÖDT, Z. Elektrochem. 34. 594. 1928.
[3]) R_2 und R_3 sind in Radiogeschäften als „Potentiometer“ erhältlich.

gelegt. Durch Änderung von R_3 kann jetzt die Empfindlichkeit von G so eingestellt werden, daß ein Teilstrich einer ganz bestimmten *EMK* entspricht. (Anodenruhestrom durch Umlegen von T öfter kontrollieren!) Bei neuen Elektronenröhren warte man mit dem Beginn der Messung etwa 5 bis 10 Minuten, da bei solchen Röhren am Anfang Schwankungen in der Emission auftreten.

Schaltung II. Diese Anordnung zeichnet sich durch sehr hohe Konstanz aus, da alle Unregelmäßigkeiten der Stromquellen durch die Wirkung eines zweiten Röhrensystems automatisch kompensiert werden. Die beiden Widerstände R_4 von je 10000 bis 12000 Ohm erhält man unter dem Namen Polywatt in jeder Radiohandlung. Die Inbetriebnahme erfolgt unter denselben Bedingungen, wie sie bei Schaltung I angegeben sind. R_1 hat wieder 10 bis 15 Ohm, R_2 hat 75. K ist eine Telefunkenröhre *REZ* 404 *s*. G, T, x bedeuten dasselbe wie in Fig. 449.

Fig. 451.
Schaltung mit Kompensation

Steht kein Galvanometer, sondern ein genügend empfindliches Nullinstrument (μA-Meter) zur Verfügung, so kann man die stromlose *EMK*-Messung auch mit Hilfe einer POGGENDORFF-Anordnung (Schaltung III) durchführen (Fig. 451). Die zu messende Spannung wird bei x_1 angelegt, und der auftretende Galvanometerausschlag durch Einstellung einer gleich großen Gegenkraft an der Brücke kompensiert. Zur Eichung der Brücke wird bei x_1 ein Normalelement eingeschaltet. Bei x erfolgt der Anschluß an die Röhrenapparatur.

SECHZEHNTES KAPITEL

Leitfähigkeit der Elektrolyte

Allgemeines. Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten leiden unter der Schwierigkeit, die Polarisation an den Elektroden unschädlich zu machen. Von den hierfür vorgeschlagenen Methoden ist die von F. KOHLRAUSCH[1]) angegebene, auf der Anwendung von Wechselströmen beruhende, den anderen in bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung bei ausreichender Genauigkeit so weit überlegen, daß sie für unsere Zwecke allein in Betracht kommt.

[1]) Ausführliche und sehr zuverlässige Angaben in KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. (Leipzig bei TEUBNER), wo auch reiche Literaturangaben. Ferner in den späteren Abhandlungen von KOHLRAUSCH u. Mitarbeitern

Sie beruht darauf, daß bei der Anwendung schnell wechselnder Ströme von kleinem, entgegengesetzt gleichem Betrage bei genügend großen Elektroden die Polarisation sehr vermindert, und unter leicht herzustellenden Verhältnissen praktisch auf Null gebracht werden kann. Man wendet die WHEATSTONEsche Brücke an, erzeugt die Wechselströme durch ein kleines Induktorium und konstatiert die Stromlosigkeit der Brücke durch ein Telephon[1]). Das Schema der Versuchsanordnung ist untenstehend gezeichnet.

Der Akkumulator A betreibt das Induktorium I, dessen Wechselströme sich bei c und d verzweigen; sie durchlaufen einerseits den Rheostaten R und das Stück ad des Meßdrahtes, andererseits den zu messenden Flüssigkeitswiderstand W und das Stück bd des Meßdrahtes. Zwischen a und b ist das Telephon eingeschaltet. Man stellt im Rheostaten einen Widerstand von derselben Größenanordnung ein, wie ihn die Flüssigkeit besitzt, und bewegt dann den Kontakt d so lange, bis das Telephon schweigt. Alsdann geht kein Anteil der Wechselströme durch aTb und es verhalten sich die Widerstände $W:R$ wie $db:ad$ oder es ist $W = R\,\frac{bd}{ad}$.

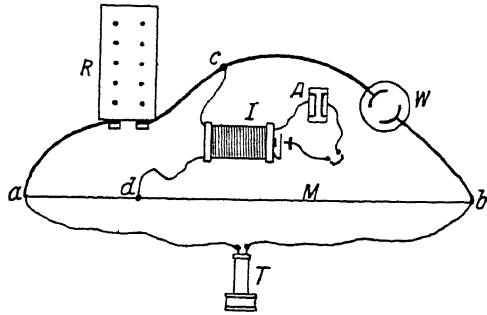



Fig. 452. Elektrolyt-Leitfähigkeit. Messung in der WHEATSTONEschen Brücke

Bei Verwendung von Platiniridiumdrähten und Platinschleifkontakten können Telephon und Induktorium vertauscht werden (S. 507), doch ist es im allgemeinen vorteilhafter, Telephon und Induktorium in der Anordnung, wie sie Fig. 452 zeigt, zu verwenden, da dann der Schleifkontakt sicherer funktioniert (Abwesenheit von knackenden Geräuschen).

(Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt u. Berl. Akad. Ber.) und den unten im einzelnen zitierten Arbeiten von WALDEN, WASHBURN, TAYLOR u. ACREE, KRAUS u. PARKER, HALL u. ADAMS, SCHLESINGER u. REED, RANDALL, SCOTT u. VANSELOW, GR. JONES u. JOSEPHS u. a. Literatur bei O. REDLICH, Z. physikal. Ch. **136**, 331. 1928.

[1]) Prinzipiell läßt sich das Telephon auch durch andere Wechselstromanzeiger ersetzen („optisches" Telephon, Vibrationsgalvanometer u. a.). Doch liegt bis heute kein Grund vor, allgemein von dem Hörtelephon abzugehen. Über Messungen mit außerordentlich hohen Frequenzen oder sehr hohen Spannungen, die theoretisch von Wichtigkeit sind, vgl. M. WIEN, Ann. Physik **83**, 327, 1927; **85**, 795. 1928.

In der Gestalt, wie die Methode von KOHLRAUSCH heute meist verwendet wird, besteht der Apparat aus folgenden Teilen: Induktionsapparat, Meßdraht, Telephon, Vergleichswiderstand, Gefäß für den Elektrolyten.

Der Induktionsapparat muß klein sein und nicht viele Windungen haben. Ein großer Teil der Mißerfolge, welche einzelne Physiker früher mit dem Verfahren von KOHLRAUSCH hatten, liegt daran, daß sie zu große Induktionsapparate angewendet haben. Solche setzen eine relativ große Elektrizitätsmenge in Bewegung, so daß für jeden Stromstoß die Polarisation an den Elektroden größer wird, als nach den Voraussetzungen des Verfahrens statthaft ist. Ein Grund für die Anwendung großer Induktorien liegt bei der großen Empfindlichkeit des Telephons nicht vor, so daß in der Tat die kleinen Induktorien, wie sie heute für Leitfähigkeitsmessungen hergestellt werden, die geeignetsten sind. Man muß dafür sorgen, daß die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen ausführt. Nötigenfalls setzt man eine neue Feder aus Stahlblech ein. Für hohe Töne ist das Telephon und das menschliche Ohr viel empfindlicher als für niedrigere, und ein Laut ähnlich dem Singen der Mücke gestattet weit besseres Arbeiten als tiefe oder gar schnarrende Töne[1]). Die metallene verschiebbare Hülse, welche häufig zwischen der primären Spule und dem Eisenkern vorhanden ist, wird zum größten Teil hinausgeschoben, oder ganz entfernt.

Die Brauchbarkeit des Induktoriums wird in jeder Hinsicht wesentlich erhöht, wenn man den Kontakt federnd macht, etwa in der Art, wie es in Fig. 453 angedeutet ist. Hierdurch wird, abgesehen von einer besseren Ausnutzung des Stromes, bei richtig gewählten Abmessungen, ein geräuschloser Gang erzielt[2]). Einen noch leiseren Gang hat das sog. Fadeninduktorium (NERNST)[3]).

Die Unterbrechung kann auch — statt durch Federkraft — elektromagnetisch bewirkt werden, z. B. bei dem Differentialsummer[4]) (Fig. 454). Die Stromquelle E ist dauernd über die Spule P_1 geschlossen, zieht diese den Anker A an, so schließt sich der parallele Kreis der Spule P_2 von zehnfach geringerem Widerstande; dadurch wird der Anker zurückgezogen und also der Strom in P_2 rhythmisch unterbrochen. Die Sekundärwicklung zu P_2 wirkt also als Wechselstromquelle.

[1]) Betr. der Abhängigkeit der Ergebnisse von der Höhe der Frequenz vgl. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. 42, 1648. 1920; sowie TAYLOR u. ACREE u. WASHBURN (siehe S. 601, Anm.).

[2]) Die doppelte Federung muß richtig abgestimmt sein, sonst kann gegenseitige Störung auftreten und den Ton verderben.

[3]) Z. physikal. Ch. 14, 622. 1894. Der Ton ist meist etwas tiefer.

[4]) Vgl. PLEISSNER, Wasser u. Abwasser 2, 249. 1910. — Fabrikant BOSSE & Co. in Berlin.

Der Öffnungsfunke verdirbt auf die Dauer den Kontakt. Durch Parallelschalten eines Kondensators, am einfachsten eines elektrolytischen, kann die Lebensdauer vergrößert werden. Der elektrolytische Kondensator besteht aus zwei Aluminiumblechen, die in eine Sulfatlösung oder Seifenwasser tauchen. Bei höherer Primärspannung werden mehrere derartige Zellen hintereinandergeschaltet (eine Zelle auf 5 Volt Primärspannung). Fig. 455 zeigt die Schaltung, worin K der Kondensator ist.

Zum Betriebe eines Induktoriums genügt ein Akkumulator (eventuell mit Vorschaltwiderstand) für lange Zeit, doch bedarf das Induktorium,

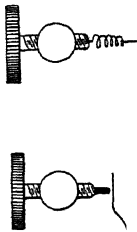



Fig. 453. Federnde Unterbrecher

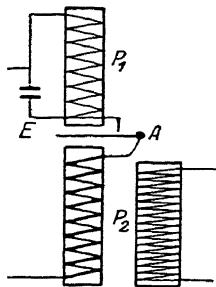



Fig. 454. Differentialsummer

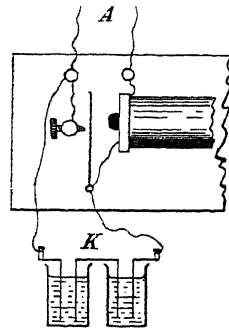



Fig. 455. Induktorium mit elektrolytischem Kondensator

wenn es dauernd in Ordnung sein soll, einer sorgfältigen Behandlung; u. a. soll der Strom nur während der Messung durchgehen, ferner muß das Einregulieren des Ganges durch vorsichtiges Ein- und Ausschrauben der Kontaktschraube geschehen. Diese soll nicht zu locker laufen.

An Stelle des hier beschriebenen Induktoriums sind neuerdings auch andere Wechselstromquellen mit Erfolg angewendet worden, die in mancher Hinsicht Vorteile bieten, jedoch zum Teil allgemeiner Anwendung nicht fähig sind. Diese Vorteile liegen besonders in Vermeidung des Primärgeräusches, sicherem Ansprechen und konstanter, sowie einstellbarer Frequenz von Sinusform.

Dahin gehören die Hochfrequenzmaschine von Dolezalek-Franke[1]) und die unter dem Namen Vreeland-Oszillator[2]) in Amerika gebräuch-

[1]) Washburn u. Bell, J. Am. chem. Soc. **35**, 177. 1913; Taylor u. Acree, ebenda **38**, 2396. 1916; Wilke, Z. anorg. Ch. **119**, 365. 1921. Morgan u. Lammert, J. Am. chem. Soc. **48**, 1220. 1926; Gr. Jones u. Josephs, ebenda **50**, 1049. 1928. Gr. Jones u. G. M. Bollinger, ebenda **51**, 2407. 1929. Fabrikant: Siemens & Halske.

[2]) Taylor u. Acree, l. c.; Washburn, ebenda, S. 2431. Fabrikant: Western Electr. Co.

liche. Beide Instrumente sind leider im Betrieb etwas umständlich, hauptsächlich aber kommen sie wegen ihres Preises praktisch nur ausnahmsweise in Betracht.

Genaue Einhaltung von Sinusschwingungen erhält man nach BENEDICKS[1]) mittels der elektromagnetisch betriebenen Stimmgabel.

Auch eine Glimmlampe kann in passender Schaltung als Wechselstromquelle dienen.

Ein guter Wechselstromgenerator für Leitfähigkeitsapparate ist die Elektronenröhre (vgl. Kap. 17).

Die folgende Anordnung ist im Leipziger Institut erprobt worden.

Die Kathode K einer kleinen Oxydkathodenröhre[2]) wird mittels des kleinen variablen Widerstandes W (etwa 50 Ohm) an eine 4-Volt-Gleichstromquelle angeschlossen. Eine zwischen etwa 100 und 10 Volt stetig oder sprungweise variable Gleichstromquelle V — als Stadtnetz oder Anodenbatterie, vgl. S. 477 — speist die Anode A und das Gitter G. Gemäß Fig. 387 sind dabei zwei Spulen S_1 und S_2 eingeschaltet. Mit S_2 ist die dritte Spule S_1 zu einem Transformer[3]) gekoppelt und durch die Primärwicklung des kleinen Transformers T[4]) vom Übersetzungsverhältnis 1:3,5 zu einem Kreise geschlossen. Die Sekundärwicklung von T wird als Stromquelle an die Brücke gelegt. Als Telephon wird das gewöhnliche Modell kleinen Widerstandes benutzt. Der Brückendraht muß mindestens 10 Ohm haben, am besten mehr.

Fig. 456. Einfacher Röhrengenerator für Leitfähigkeitsmessung

Eine andere, vielleicht noch günstiger arbeitende und besonders für Messung sehr hoher Widerstände empfohlene Anordnung[5]) unterscheidet

[1]) Z. physikal. Ch. 70, 14. 1909.

[2]) Telefunken R 83. Näheres über Röhren siehe unten Kap. 17.

[3]) Geeignet ist der aus vier gleichen Spulen von je 20 Ohm bestehende Ringtransformator der Reichspost. Die vierte Spule bleibt unbenutzt, die drei anderen dienen als S_1, S_2, S_3.

[4]) Dieser Transformator soll keinen Eisenkern haben (vgl. ULICH, REDLICH, folgende Anmerkung).

[5]) H. ULICH, Z. physikal. Ch. 115, 379. 1925; ferner P. WALDEN, H. ULICH u. BUSCH, ebenda 123, 433. 1926; P. WALDEN, H. ULICH u. BIRR, ebenda 131, 1. 1927;

sich von der vorstehenden im wesentlichen durch die Möglichkeit der Abstimmung mittels Kondensatoren.

Die Röhre[1]) wird zwischen Anode und Gitter nicht nur wie in Fig. 456 über die Selbstinduktionsspulen g_1 und g_2 (hier L) geschlossen, sondern (Fig. 457) zu L parallel legt man noch einen variablen Kondensator (C, zirka 25000 cm) und zur feineren Einstellung einige kleinere Kondensatoren C_2. Die doppelte Transformierung der Fig. 456 (S_2, S_3, T) wird durch eine einzige (T) ersetzt,

Fig. 457.
Röhrengenerator für Präzisionsmessung nach Ulich u. Walden

Fig. 458.
Röhrengenerator für Präzisionsmessung nach Gr. Jones u. Josephs

die je nach dem Widerstande gewählt werden kann[1]). (1:1 bis 1:1,66 für kleine, 1:9 für große Widerstände.) Von anderen Anordnungen sei nur noch die folgende beschrieben[2]) (Fig. 458).

A ist die Stromquelle der Anode, *K* die der Kathode. Die Selbstinduktion L_1 und der Kondensator C sind variabel, die drei Spulen L_1 L_2 L_1 gegen einander verstellbar, so daß man die auf die Brücke wirkende Spannung variieren kann; Veränderung erlauben auch bei L_1 angebrachte Abzweig-

---

O. Redlich, Z. physikal. Ch. **136**, 331. 1928; Woolcock u. Murray-Rust, Phil. Mag. (7) **5**, 1130. 1928; Burton u. Pitt, ebenda (7) **5**, 939. 1928. Diese Anordnung arbeitet mit elektrodenlosem Gefäße. Hierzu vgl. auch de Paolini, N. Cim. (4), 1927.

[1]) Für 100 Volt mit Vorschaltwiderstand (Glühlampe) Telefunken *RE* 75 oder *R* 84. — Arbeitet man direkt mit dem städtischen Gleichstromnetze von 220 Volt, so empfiehlt es sich, gegen Netzgeräusche eine Drosselspule einzulegen (W. U. u. B., loc. cit.); vgl. auch S. 661 f.

[2]) Gr. Jones u. R. C. Josephs, J. Am. chem. Soc. **50**, 1049. 1928. S. auch Hall u. Adams, ebenda **41**, 1515. 1919; H. Randall u. Vanselow, ebenda **46**, 2424. 1924; Randall u. Scott, ebenda **49**, 636. 1927; Gr. Jones u. G. M. Bollinger, ebenda **51**, 2407. 1929.

stellen. Wesentlich sind die Erdungsstellen bei E_1 für elektrostatischen Schutz von L_3 und bei E_2.

Die Wechselstromquelle soll wenigstens bei feinen Messungen einige Meter entfernt von Brücke und Telephon stehen. Es können sonst unsymmetrische Beeinflussungen auftreten, die fehlerhafte Einstellungen zur Folge haben, besonders bei Walzenbrücken. Eine eingehende Diskussion der Verhältnisse führt[1]) dazu, die Brücke in folgender Weise mittels Erdung zu schützen. (Fig. 459). Man legt die beiden von der Stromquelle G zur Brücke $ABA'B'$ führenden Leitungen an den Widerstand R_5 R_6, von dem ein Schleifkontakt zur Erde führt. Es soll ungefähr $R_5/R_6 = R_5/R_6$ sein. Parallel dazu laufen zwei Drähte, die mittels des Schalters S_2 entweder links oder rechts mit dem geerdeten variablen Kondensator C_2 verbunden werden können. Ebenso kann B' durch den Schlüssel S_1 statt mit dem Telephon mit der Erde verbunden werden[2]). Die Leitung zur Stromquelle wird mit einem geerdeten Schutzrohr umgeben.

Fig. 459.
Erdungsschutz der Meßbrücke

Die günstigsten Werte von R_5, C_2 findet man durch Probieren. Betreffs des Kondensators C_1 siehe weiter unten.

Über den **Meßdraht** ist S. 508 das Erforderliche gesagt. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind als die Einstellungsfehler, reicht man mit einem 100 cm langen Draht aus (von dem nur 60 cm ausgespannt zu sein brauchen; S. 511). Wenn die Versuchsumstände eine Vergrößerung der Ablesegenauigkeit verlangen, wird die KOHLRAUSCHsche Walze oder der durch bekannte Zusatzwiderstände verlängerte Meßdraht verwendet. Durch den S. 511 erwähnten Nebenschluß wird die Einstellung nicht geändert, wohl aber kann unter Umständen die Empfindlichkeit des Telephons verringert werden[3]).

[1]) GR. JONES u. R. C. JOSEPHS, l. c. Dort ausführliche Begründung der Anordnung und Besprechung früherer Vorrichtungen (TAYLOR u. ACREE, J. Am. chem. Soc. 38, 2396. 1916; MORGAN u. LAMMERT, ebenda 48, 1232. 1926; K. W. WAGNER, Elektrotechn. Z. 32, 1001. 1911). Siehe auch O. REDLICH, Z. physikal. Ch. 136, 331. 1928.

[2]) Es wird auch empfohlen, die Muschel des Telephons mit einem geerdeten Stanniol-u versehen.

[3]) Vgl. dazu GR. JONES u. R. C. JOSEPHS, l. c.

Dem Vergleichswiderstande (R_1 in Fig. 459) oder auch dem Meßgefäße (R_2) schaltet man variable Kondensatoren parallel, um das Minimum schärfer zu machen[1]).

Das Telephon. Das gewöhnliche BELLsche Hörtelephon genügt den Anforderungen meist in ausreichendem Maße. Der Widerstand der Telephonwicklung soll zur Verwendung in der einfachen Anordnung der Fig. 452 nicht groß sein (etwa 10—30 Ohm). Man nimmt daher Telephone, wie sie für Hausleitung und nicht für Fernleitung verwendet werden. Manche Telephone sind unsymmetrisch, wodurch eine verschiedene Einstellung verursacht wird, je nach der Richtung, in welcher das Telephon mit den Klemmen der WHEATSTONEschen Kombination verbunden ist. Besonders bei größeren Widerständen macht sich dieser Übelstand bemerkbar; man kann ihn wesentlich verringern, wenn man parallel zum Telephon einen Widerstand von einigen Tausend Ohm einschaltet (z. B. einen Platinstrich auf Glas nach S. 524). Auch Verbinden der einen Klemme des Telephons mit der Gasleitung kann helfen. Man prüft jedes Telephon auf seine Symmetrie und nimmt nötigenfalls das Mittel aus beiden Einstellungen[2]).

Eine gewisse Schwierigkeit der Methode liegt für den Ungeübten darin, daß das vom Induktionsapparat ausgehende Geräusch die Erkennung des Tonminimums im Telephon erschwert. Man kann den störenden Lärm durch Überdecken oder Einhüllen des Induktoriums in einem Exsikkator mit Filzmantel oder durch Aufstellen auf Gummischläuche nur unvollkommen ausschließen, und die Aufstellung des Induktoriums in einem entfernten Raume bringt wieder neue Unbequemlichkeiten mit sich. Am zweckmäßigsten erweist es sich, das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kügelchen oder ein mit Gummischlauch überzogenes Glasstäbchen von passender Größe, das „Antiphon", zu verstopfen; man kann dann bei ganz erheblichem äußeren Lärm noch recht gute Messungen machen, wenn man gelernt hat, das Telephon mit gutem Schluß an das Ohr zu drücken. Verstopfen des unbeschäftigten Ohres mit Watte hilft nicht viel. Man lernt allmählich zwischen dem Tone des Induktoriums und dem des Telephons zu unterscheiden.

Das Telephon muß so weit (etwa ein Meter) von dem Induktorium entfernt sein, daß es direkt nicht beeinflußt wird. Man überzeugt sich mittels des unverbundenen Telephons, ob diese Bedingung erfüllt ist.

[1]) Vgl. ULICH, l. c.; JONES u. JOSEPHS, l. c.

[2]) Neuere Studien über Empfindlichkeit der Leitfähigkeitstelephone bei HAUSRATH u. KRÜGER, Helios 15, Nr. 49 (1909); WASHBURN u. PARKER, J. Am. chem. Soc. 39, 235. 1917; TAYLOR u. ACREE, ebenda 38, 2396, 196; HALL u. ADAMS, ebenda 41, 1515. 1919 u. a.

Der Strom in der Telephonleitung läßt sich nötigenfalls durch Elektronenröhren verstärken[1]), und zwar so weit, daß man das Telephon durch einen Lautsprecher ersetzen kann. Indessen muß man dann prüfen, ob nicht eine Rückwirkung auf die Brücke eintritt.

Messung mit Gleichstrom. Statt des Telephons sind auch Gleichstrominstrumente brauchbar, wenn man vor sie einen Gleichrichter[2]) legt. Auch das geschieht am besten mit Elektronenröhren (zur Schaltung vgl. Kap. 17, S. 649). Ein Gleichrichter ist auch das Thermokreuz[3]) (vgl. Kap. 14, S. 487), doch verlangt es, wenn die Einstellungsempfindlichkeit nicht geschädigt werden soll, ein Spigelgalvanometer oder wenigstens noch eine Verstärkereinrichtung für Gleichstrom. Dasselbe gilt von Instrumenten, die auf jede Stromart ansprechen, wie Hitzdrahtmesser (vgl. Kap. 14, S. 498), Gleichrichteranordnungen, die nur die eine Stromrichtung passieren lassen, die andere aber abschirmen, vermindern natürlich die Empfindlichkeit der Anzeige (bei symmetrischem Wechselstrom um die Hälfte.)

Direkte Gleichstrommessung durch Entladung oder Aufladung eines Kondensators oder durch den Spannungsabfall in einem abgegrenzten Stück eines Elektrolyten (vgl. S. 596) ist ebenfalls versucht worden, gewährt aber nur geringe Genauigkeit[4]).

Als Vergleichswiderstand dient ein gewöhnlicher Widerstandskasten. Will man sich auf das Notwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100 und 1000 Ohm oder noch besser der von KOHLRAUSCH vorgeschlagene Satz: 10, 20, 70, 200, 700, 2000, 7000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 10000 oder 20000 Ohm wesentliche Vorteile. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, daß die Fehler der einzelnen Spulen weniger als 0,1 % betragen und für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden können. Über Kalibrieren siehe S. 512 ff.

[1]) Vgl. HALL u. ADAMS, l. c.; R. LORENZ u. H. KLAUER, Z. anorg. Ch. **136**, 121. 1924; P. A. THIESSEN, Z. Elektrochem. **30**, 473. 1924.

[2]) MORGAN u. HILDBURGH, J. Am. chem. Soc. **22**, 304. 1907; WOLCOTT, Ann. Physik (4) **12**, 653. 1908; PFLEIDERER, Z. Elektrochem. **19**, 925. 1913 und STAEHLERS Handb. d. Arbeitsmeth., Bd. III, 2, S. 776. 1900; FROWEIN, Z. anorg. Ch. **110**, 116. 1920.

[3]) Vgl. G. JANDER u. O. PFUNDT, Die visuelle Leitfähigkeitstitration, Stuttgart, F. ENKE 1929. (Siehe auch Kap. 14, S. 487.) Empfindlicher sind gute „Detektoren" (vgl. Kap. 17). Ohne Gleichrichtung kann das Telephon durch ein Vibrationsgalvanometer (vgl. S. 599) ersetzt werden; alle diese Abänderungen bieten aber kaum Vorteile.

[4]) E. NEWBERY, J. chem. Soc. London **113**, 701. 1918; W. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. **42**, 1648. 1920; POTTER, Pr. Roy. Soc. London (B) 84, 266. 1911.

Aufgespulte Drahtwiderstände, wie sie fast ausschließlich verwendet werden, gestatten keine guten Messungen mehr, wenn ihr Betrag 1000 Ohm überschreitet, indem das Minimum im Telephon undeutlich wird. Die Ursache davon ist meist in der Selbstinduktion gesucht worden, doch wird diese bei der Anfertigung dadurch möglichst eingeschränkt, daß die Widerstände „bifilar" gewickelt werden, derart, daß der Draht von der Mitte aus zweifädig aufgespult wird, wodurch überall entgegengesetzt gerichtete Ströme nebeneinander liegen, die sich in ihrer Fernwirkung nahezu aufheben. CHAPERON[1]) hat nach dem Vorgange von F. KOHLRAUSCH darauf hingewiesen, daß die elektrostatische Kapazität der Widerstandsspulen viel eher störend ist, als ihre Selbstinduktion. Dadurch, daß er die Widerstände einfädig, aber so spulte, daß in jeder folgenden Lage der Sinn der Wicklung umgekehrt wurde, erhielt er Widerstände, welche bis zu 100000 Ohm gute Minima gaben.

Auch die S. 523 beschriebenen FEUSSNERschen Widerstände (Manganin- oder Konstantanband auf Glimmerscheiben), scheinen geringe elektrostatische Kapazität neben Freiheit von Selbstinduktion zu besitzen[2]). Über die Kompensation der Kapazität durch einen Kondensator s. w. u.

Die Güte des Minimums hängt in erster Linie von dem zu messenden Widerstand der Flüssigkeit und der Oberfläche der Elektroden ab. Das Minimum ist um so schärfer, je größer der Widerstand (bis zu einer gewissen Grenze) und je größer die Elektrodenfläche ist. Um auch bei mittleren Widerständen gute Minima zu erhalten, überzieht man die Elektroden elektrolytisch mit Platinschwarz.

Das Platinieren der Elektroden geschieht elektrolytisch, indem eine Platinlösung zwischen den beiden Elektroden zersetzt wird. Die Platinierungsflüssigkeit besteht nach LUMMER und KURLBAUM aus 3 g „Platinchlorid" (Platinchlorwasserstoffsäure), 0,02—0,03 g Bleiacetat auf 100 g Wasser. Man verwendet zwei Akkumulatoren hintereinander (4 Volt) und reguliert die Stromstärke so, daß eine mäßige Gasentwicklung eintritt. Der Strom wird zeitweise kommutiert, so daß jede der Elektroden abwechselnd als Kathode und Anode dient[3]). Die Gesamtdauer bei erstmaligem Platinieren beträgt etwa 10—15 Minuten; beim Nachplatinieren bereits mit Platinschwarz bedeckter Elektroden genügen meist 1—2 Minuten. Die Elektroden müssen vor dem Platinieren gut gereinigt werden; am besten

[1]) C. r. **108**, 799. 1889. — Siehe auch K. W. WAGNER u. A. WERTHEIMER, Elektrotechn. Z. **14**, 613. 649. 1913.

[2]) Über eine Neukonstruktion vgl. GR. JONES u. JOSEPHS, l. c.

[3]) Oder man schaltet beide Elektroden als Kathoden gegen eine Hilfsanode aus Platin.

verwendet man hierfür konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Elektroden wie die zum ARRHENIUSschen Gefäß (s. w. u.) müssen in schräger Lage platiniert werden, damit die Gase entweichen können, da anderenfalls die obere Elektrode unregelmäßig mit Platinschwarz bedeckt wird.

Derart platinierte Elektroden von n cm^2 geben gute Minima bei Widerständen von $\frac{75}{n}$ Ohm aufwärts, noch brauchbare von etwa $\frac{15}{n}$ Ohm aufwärts[1]). Für Elektroden, die ohne Bleiacetatzusatz platiniert werden, sind die entsprechenden Zahlen $\frac{400}{n}$ resp. $\frac{80}{n}$ Ohm, für glatte Platinelektroden $\frac{2500}{n}$ Ohm und $\frac{500}{n}$ Ohm.

Reste der Platinierungsflüssigkeit haften sehr fest an den Elektroden. Man bringt deshalb die Elektroden in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure und schickt einen Strom durch, wobei beide Elektroden verbunden die Kathode bilden, während eine dritte Platinelektrode Anode ist. Die Reste der Platinierungsflüssigkeit, sowie das adsorbierte Chlor werden hierbei reduziert, und die entstehende Salzsäure läßt sich relativ leicht wegwaschen. Das Wegwaschen geschieht zunächst in häufig gewechseltem lauwarmem Wasser. Das letzte Auswaschen geschieht mit Leitfähigkeitswasser (s. w. u.) im Leitfähigkeitsgefäß selbst und wird solange fortgesetzt, bis die Leitfähigkeit nach Erneuern des Wassers innerhalb fünf Minuten nicht wesentlich zunimmt und bis zwei aufeinander folgende Portionen Wasser die gleiche Leitfähigkeit haben. Wenn platinierte Elektroden längere Zeit in der Luft gelegen haben, benetzen sie sich manchmal schlecht; eine Spur Alkohol, erneutes kurzes Platinieren, oder elektrisches Entwickeln von Wasserstoff an der Elektrode hilft dem Übelstande ab.

Platinierte Elektroden haben den Übelstand, daß sie Säuren und Alkalien adsorbieren[2]), was besonders bei sehr verdünnten Lösungen störend sein kann; in derartigen Fällen können blanke Elektroden vorzuziehen sein. Bei Verdünnungsserien ist es deshalb (wie auch aus anderen Gründen, s. u.) empfehlenswert, mit der höchsten Verdünnung zu beginnen und die Elek-

[1]) Noch besser sind Elektroden, die elektrolytisch mit Palladiumschwarz bedeckt sind $\left(\frac{25}{n}\text{ Ohm resp. }\frac{5}{n}\text{ Ohm}\right)$, doch ist zu beachten, daß Palladium von stark oxydierenden Flüssigkeiten, langsam schon von lufthaltiger mäßig verdünnter Salzsäure, angegriffen wird. Besser hält sich Iridium, vgl. WESTHAVER, Z. physikal. Ch. **51**, 65. 1905.

[2]) Dies wurde neuerdings nochmals von KOLTHOFF und KAMEDA nachgewiesen, J. Am. chem. Soc. **51**, 2888. 1929. S. auch unten S. 615 Anm. 3 und S. 617 Anm. 1.

troden in dieser Lösung vorzubaden. Jedenfalls wird man das Flüssigkeitsvolum relativ zur Elektrodenfläche möglichst groß wählen, sowie durch wiederholtes Erneuern der Flüssigkeit für konstante Zusammensetzung sorgen. Vgl. z. B. Kohlrausch[1]), Schaller[2]).

Das Widerstandsgefäß besteht in den weitaus meisten Fällen aus Glas und ist mit Platinelektroden versehen, doch können gelegentlich auch Platingefäße[3]) und anderes Elektrodenmaterial[4]) erforderlich sein.

Die Gestalt und Größe des Gefäßes und der Elektroden richtet sich wesentlich nach dem zu messenden Widerstande. Elektrolytische Widerstände unter 10 Ohm und über 50000 Ohm lassen sich nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln messen[5]).

In den meisten Fällen kommen verdünnte Lösungen von großem Widerstande in Betracht; für solche hat sich am besten eine Form bewährt, welche im wesentlichen von Arrhenius angegeben und im Leipziger Laboratorium mit einigen Abänderungen versehen worden ist.

Fig. 460. Leitfähigkeitsgefäß nach Ostwald

Zwei kreisförmige Elektroden (Fig. 460) von etwa 2 cm Durchmesser aus etwas starkem Platinblech werden mit kurzen Ansätzen aus starkem Platindraht durch Vernieten und Verlöten mit Gold verbunden; an die Ansätze werden Glasröhren derart durch Schmelzglas befestigt, daß der größte Teil der Ansätze sich im Innern der Röhren befindet. Die obere Elektrode ist an passender Stelle mit einem Loch versehen, durch welches die eine Glasröhre geführt wird. Beide Elektroden werden in etwa 1 cm Entfernung einander parallel gestellt und in dieser Lage durch Festkitten in einem Deckel aus Hartgummi erhalten. Die zu untersuchende Flüssigkeit kommt in einen ziemlich dünnwandigen Glaszylinder mit flachem Boden, dessen Querschnitt von den Elektroden soweit ausgefüllt ist, als

[1]) Wied. Ann. 26, 161. 1885.

[2]) Z. physikal. Ch. 25, 503. 1898.

[3]) Schaller, l. c., H. W. Foote, ebenda 33, 748. 1900.

[4]) Calvert, Z. physikal. Ch. 38, 528. 1901; Noyes u. Coolidge, ebenda 46, 323. 1903. W. A. Roth, Z. Elektrochem. 33, 508. 1927 hat gute Resultate mit bromierten Silberelektroden erhalten, die eventuell noch leicht platiniert werden können.

[5]) Eingehende Studien über Form und Konstruktion der Gefäße für verschiedene Zwecke, besonders Präzisionsmessungen, bei Washburn, J. Am. chem. Soc. 38, 2431. 1916; Taylor u. Acree, ebenda, S. 2425; Washburn u. Weiland, ebenda 40, 105 u. folg. 1918; Kraus u. Parker, ebenda 44, 2422. 1922; Schlesinger u. Reed, ebenda 41, 1727. 1919; Morgan u. Lammert, ebenda 45, 1692. 1923; ferner Walden u. Ulich, u. Josephs (s. S. 653), O. Redlich unten S. 667.

ohne Zwang möglich ist; die feste Lage des Elektrodenteils ist durch eine in den Deckel eingedrehte Rille gesichert. Die Leitung von den Elektroden wird durch starke, amalgamierte Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt werden, und deren Verbindung mit den Platindrähten durch einen Tropfen Quecksilber gesichert ist. Hat man viele Bestimmungen innerhalb derselben Widerstandsgrenzen zu machen, so ist es häufig gut, die gegenseitige Lage der Elektroden durch einen Glassteg zwischen den Röhren (vgl. die Fig. 460), eventuell durch Glasstege aus Einschmelzglas oder besser aus Jenaer Normalglas zwischen den Elektroden zu sichern.

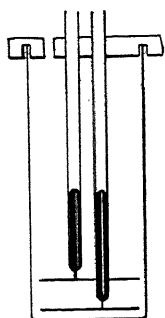



Fig. 461. Ältere Form nach ARRHENIUS

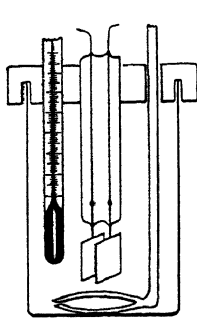



Fig. 462. Alte Form mit Rührer u. Thermometer

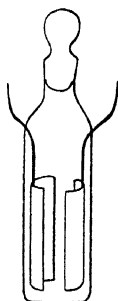



Fig. 463. Verschließbare Form für schlechtleitende Lösungen

Fig. 464. Form für gutleitende Lösungen

Das Volumen der Flüssigkeit soll für eine bestimmtes Gefäß immer denselben Wert haben, da die „Widerstandskapazität" (s. u.) von der Füllhöhe abhängt (vgl. S. 616).

Für besser und schlechter leitende Flüssigkeiten müssen Gefäße von anderer Gestalt verwendet werden.

Fig. 460 bis 463 dienen für schlechtleitende, Fig. 464 bis 467 für gutleitende Flüssigkeiten. Die Form Fig. 461 ist die ursprünglich von ARRHENIUS angegebene, die übrigen stammen zumeist von KOHLRAUSCH.

Für Messungen bei hohen Temperaturen, insbesondere an geschmolzenen Salzen, dienen Gefäße aus Porzellan (vgl. K. ARNDT[1]), Hartglas oder Quarz (R. LORENZ[2]). Wegen der Größe der Leitfähigkeit müssen solche Gefäße eng und die Elektrodendistanz groß sein.

Um mit einem und demselben Gefäß verschiedene Flüssigkeiten messen zu können, ist es häufig bequem, die Elektrode meßbar verschieben zu

[1]) Z. Elektrochem. 12, 337. 1906; 14, 662. 1908.

[2]) Z. physikal. Ch. 59, 17. 1907. Vgl. ferner GOODWIN u. MAILEY, Physic. Rev. 25, 469. 1907; 26, 28. 1908; GOODWIN u. KALMUS, ebenda 27, 322. 1908; H. W. ATEN, Z. physikal. Ch. 78, 1. 1911.

können[1]). Ein derartiges Gefäß (nach KOHLRAUSCH) ist in Fig. 467 angegeben, ein anderes, nach MAGNUS[1]), in Fig. 468.

Dieses Gefäß hat auswechselbare Röhren und ist mit Rührer und Thermometer versehen (die in der Figur weggelassen sind); es muß natürlich für jede einzelne Röhrenkombination besonders geeicht werden (s. u.).

Bei allen Gefäßen, bei denen die Elektroden nicht fest mit dem Gefäß verbunden sind, sondern am Deckel sitzen, muß bei den Messungen darauf geachtet werden, daß die gegenseitige Lage von Elektroden und Gefäß bei allen Messungen unveränderlich bleibt; man versieht deshalb Deckel und Gefäß mit Marken, die zur Auffindung der ursprünglichen Stellung dienen. Von dem etwaigen Einfluß dieser Fehlerquelle überzeugt man sich durch einen Versuch.

Für viele Zwecke sind Tauch- und Pipettenelektroden (Fig. 469 und 470) sehr bequem. Erstere werden direkt in die zu messende Lösung getaucht, letztere dienen speziell zum Messen luftempfindlicher oder flüchtiger Lösungen, z. B. auch von wässerigen Lösungen bei 100°.

Fig. 467. Veränderliche Elektrodenentfernung (KOHLRAUSCH)

Fig. 465. Fig. 466.
Formen für gutleitende Lösungen

Auf die Auswahl des Glases für das Widerstandsgefäß hat man einige Sorgfalt zu verwenden, da die Löslichkeit schlechter Gläser bei der großen Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmethode erhebliche Fehler verursachen kann[2]). Jenaer Geräteglas und Fiolaxglas sind hierzu am besten geeignet. Noch erhöht wird die Widerstandsfähigkeit durch Behandeln mit Wasserdampf.

[1]) Verh. Dtsch. physikal. Ges. 8, 1. 1906.
[2]) KOHLRAUSCH, Wied. Ann. 44, 577. 1891.

Auf einen Kolben, in welchem Wasser siedet, ist zunächst ein Trichter gesetzt, in dessen Hals mittels Kork eine Glasröhre befestigt ist (Fig. 471). Auf diese kommen mit der Öffnung nach unten die zu behandelnden Flaschen und Gläser; das verdichtete Wasser fließt in den Trichter; hat sich zu viel dort angesammelt, so läßt man es durch Lüften des Stopfens in die Flasche laufen (ABEGG). Eine Behandlung von 10—15 Minuten pflegt ausreichend

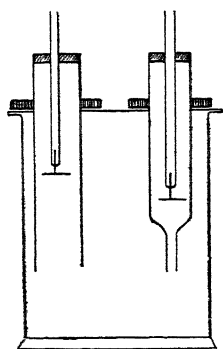



Fig. 468. Veränderliche Form nach MAGNUS

Fig. 469. Leitfähigkeitspipette zum Eintauchen

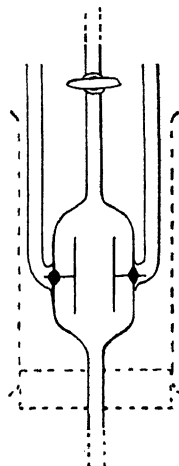



Fig. 470, Verschließbare Leitfähigkeitspipette zum Einsaugen

zu sein; alsdann saugt man sofort die Gläser durch einen staubfreien (Wattefilter) Luftstrom trocken. Die Verbesserung, welche die Gläser hierbei erfahren, ist sehr auffällig.

Die Leitfähigkeitsgefäße werden mittels Halter in einen Thermostaten getaucht. Bei größeren Messungsreihen wird ein selbstregulierender Thermostat verwendet, bei kürzeren Versuchen kann man genügende Konstanz durch zeitweiliges Unterschieben eines Heizflämmchens unter einen größeren Topf mit Wasser resp. durch Zugießen von kälterem Wasser erzielen. Da die Leitfähigkeit pro Grad Celsius um rund 2% zunimmt, so muß bei einigermaßen genauen Messungen die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit auf 0,05° definiert sein. Bei größeren Leitfähigkeitsgefäßen wird die Thermometerkugel zweckmäßig direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt (Fig. 462).

Fig. 472 zeigt die Art der Befestigung, z. B. des Leitfähigkeitsgefäßes (Fig. 460) im Halter. Es wird durch den Gummiring in der Öffnung des

Halters getragen. Die Zuleitungsdrähte (von denen nur einer in der Figur sichtbar ist) führen nicht direkt zu den Elektroden, da dann Zerrungen und Verschiebungen der Elektroden unvermeidlich wären, sondern zunächst zu Quecksilbernäpfen, von denen andererseits dicke, an beiden Enden gut amalgamierte Kupferdrähte zu den Elektroden führen. Diese Kupferdrähte werden zweckmäßig mit Siegellack derart in die Röhren fest gekittet, daß ihre freien Enden beim Einsetzen des Deckels mit den Elektroden direkt in die Quecksilbernäpfe treffen.

Die Anordnung der Apparate ist in dem Schema (Fig. 452, S. 599) dargestellt. Die Verbindungen der Apparate zwischen *a*, *b* und *c* müssen aus recht starkem Kupferdraht[1]) gemacht sein.

Fig. 471. Ausdämpfer

Fig. 472. Befestigung im Thermostaten

Die Ausführung der Messungen geht, wenn die Flüssigkeiten vorbereitet sind, sehr schnell vor sich. Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man diese am einfachsten in dem Widerstandsgefäß selbst her, indem man mit Pipetten genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung entfernt und durch Wasser, welches im Thermostat auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt (s. w. u.). Soll dagegen eine Anzahl vorhandener Flüssigkeiten untersucht werden, so stellt man die Gefäße, in denen sie aufbewahrt werden, rechtzeitig vorher in den Thermostaten, um nicht mit der Temperaturausgleichung Zeit zu verlieren.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man durch Hin- und Herschieben des Kontaktes sehr leicht zwei nahe (0,5—2 mm) liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten, die man nach Muskelgefühl einstellt, ist der gesuchte Ort, der sich nach einiger Übung leicht auf 0,2—0,3 mm bestimmen läßt, besonders wenn man die Einstellung einigemal wiederholt, am besten ohne hierbei auf den Kontakt zu sehen. Man bestimmt ferner denselben Widerstand mit

Widerstand bei 1 mm Durchmesser etwa 0,02 Ohm pro Meter.

verschiedenen Rheostatenstöpselungen, wobei etwaige grobe Fehler sofort zutage treten, und wodurch ferner ein Bild von der Fehlergröße gewonnen wird. Der von der Einstellung herrührende Fehler hat auf das Resultat einen um so geringeren Einfluß, je weniger die beiden Drahtlängen rechts und links vom Kontakt verschieden sind, und zwar entspricht in der Mitte der 1 m langen Meßbrücke die Änderung der Einstellung um 1 mm einer Änderung der zugehörigen Leitfähigkeit um 0,4%; die oben angegebene Grenze gestattet somit eine Bestimmung der Leitfähigkeit auf 0,1%, eine für gewöhnliche Zwecke völlig ausreichende Genauigkeit. Andererseits wird das Minimum im allgemeinen absolut um so schärfer, je näher man zu den Enden des Meßdrahtes kommt. Man wird deshalb im allgemeinen so viel Widerstand im Rheostaten einstöpseln, daß die Nullstellung etwa zwischen 300 und 700 mm des Meßdrahtes liegt.

Grobe Fehler: starke Polarisation der Zelle, elektrostatische Kapazität bei großen Widerständen, schlechte Benetzung der Elektroden, zeigen sich von selbst durch ein sehr stark verwaschenes Minimum an. Häufig hilft erneutes Platinieren (vgl. auch S. 607), andernfalls muß man parallel zum Widerstandsgefäß oder zum Rheostaten einen Kondensator schalten (KOHLRAUSCH). Den Kondensator von variabler Kapazität kann man sich durch zwei mit paraffiniertem Papier beklebte Metallplatten improvisieren, die nach Bedarf mehr oder weniger übereinander geschoben werden. Zu welchem Zweige der Kondensator parallel geschaltet werden muß, erkennt man (durch Probieren) an der Verbesserung oder Verschlechterung des Minimums. Bequemer im Gebrauch ist ein Stöpselkondensator oder Radiodrehkondensator. Vgl. KOHLRAUSCH[1]), auch NERNST[2]).

Wenn der Widerstand im Laufe der eigentlichen Messung abnimmt, so rührt dies meist von einer Erwärmung des Elektrolyten durch den Strom her[3]). Man schließt in solchen Fällen den Strom unmittelbar vor der eigentlichen Messung und führt diese möglichst rasch aus. Man kann auch die vom Induktorium kommenden Wechselströme durch Einschalten eines großen Widerstandes abschwächen. Günstiger wirkt häufig das Abschwächen des Stromes durch Verbinden der Pole des Induktoriums durch einen Widerstand.

Die Genauigkeit, mit der spezifische und molare (s. w. u.) Leitfähigkeiten von Lösungen mittlerer Konzentration in reziproken Ohm bestimmt

[1]) Wied. Ann. 56, 177. 1895.

[2]) Z. physikal. Ch. 14, 642. 1895.

[3]) Eine zeitliche Änderung kann natürlich stets durch Zersetzung verursacht sein.

werden können, ist bei durchschnittlich sorgfältigem Arbeiten auf etwa zu schätzen, doch können Fehler bis 1% leicht entstehen. Die Temperatur muß mithin auf etwa 0,05°, die Zusammensetzung der Lösung und der Eichflüssigkeit (s. w. u.) auf 1 bis 2‰ definiert sein.

In sich vergleichbare relative Messungen können leicht mit einer etwa doppelt so großen Genauigkeit ausgeführt werden. Noch genauere Messungen, bis auf 0,01%, verlangen eine ganz außerordentliche Steigerung der Sorgfalt, zumal bei verdünnten Lösungen.

Die Hauptschwierigkeit genauer Messung liegt nicht in der elektrischen Methode[1]), sondern in der Konzentrationsbestimmung und Reinheit der Lösung. (Vgl. unten S. 633 ff.)

Sehr verdünnte Lösungen und sehr große Widerstände verlangen eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln. Außer den bereits erwähnten Umständen (zeitliche Veränderung, Empfindlichkeit der Anzeige usw.) kommen besonders in Betracht die Polarisation der Elektroden, die Reinheit der Lösungen bzw. der Lösungsmittel[2]), die Adsorption[3]) an der Gefäßwand oder den Elektroden.

Messungen bei hohen Temperaturen oder unter Druck lassen sich nach denselben Prinzipien anstellen; es muß natürlich die Meßzelle in einen Schutzraum (Bombe; vgl. Kap. 8) eingebaut werden[4]).

Bestimmung der molaren Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird als molare Leitfähigkeit ausgedrückt. Es ist dies die Leitfähigkeit, welche ein Mol des Elektrolyten hat, wenn man diese Menge zwischen zwei um 1 cm von einander entfernte Elektroden bringt. Bei Lösungen ist die Menge der Lösung zu nehmen, in welcher ein Mol des Elektrolyten aufgelöst ist. Ist also $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit, d. h. der reziproke Widerstand eines Prismas von 1 cm Länge zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen von 1 cm², so ist die molare Leitfähigkeit μ gleich $\varkappa\varphi$ resp. $1000\,\varkappa v$,

---

1) Eingehende Fehlerdiskussionen in den oben erwähnten Präzisionsuntersuchungen, besonders bei Washburn, Jones u. Josephs, Redlich und in der dort zitierten Literatur.

2) Vgl. Kohlrausch u. Mitarbeiter, Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt, und die S. 609 und vorher zitierten Untersuchungen von Washburn, Acree, Kraus, Walden u. A.

3) Weiland, J. Am. chem. Soc. 40, 131. 1918; Parker, ebenda 45, 1366. 1923. S. auch unten S. 617, Anm. 1.

4) Vgl. z. B. Noyes u. Coolidge, Z. physikal. Ch. 46, 373. 1903; F. M. Jaeger, Ausführung exakter physikochem. Messungen bei hohen Temperaturen 1913, Groningen, J. B. Wolters. — Walden u. Ulich, Z. physikal. Ch. 106, 49. 1922.

wo φ das in Kubikzentimetern resp. v das in Litern ausgedrückte Volum von einem Mol des Elektrolyten oder sein Molarvolum ist.

In einem Gefäß, wie sie zur Bestimmung der Leitfähigkeit benutzt werden, ist nun zwischen den Elektroden ein anderes Volum der Flüssigkeit vorhanden, und die in einem solchen Gefäß gemessene Leitfähigkeit steht zu der spezifischen in einem bestimmten, nur von der Gestalt und Größe des Gefäßes und der Elektroden abhängigen Verhältnis. Man nennt den Zahlenfaktor C, welcher die beobachtete Leitfähigkeit auf die wahre reduziert, nach KOHLRAUSCH die Widerstandskapazität des Gefäßes.

Experimentell wird C am einfachsten mittels einer Flüssigkeit von bekannter spezifischer Leitfähigkeit ermittelt. Werden nämlich zwei verschiedene Flüssigkeiten von den spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ in demselben Gefäß gemessen, so verhalten sich die gemessenen Widerstände umgekehrt wie die spezifischen Leitfähigkeiten $\frac{W_1}{W_2} = \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}$, oder $W_1 \varkappa_1 = W_2 \varkappa_2 = C$. Hat man den Widerstand W_2, den eine Flüssigkeit von bekanntem $\varkappa_2$ in dem Gefäß gibt, bestimmt, so kennt man das Produkt und kann die unbekannte spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_1$ aus dem gemessenen Widerstande W_1 nach der Gleichung $\varkappa_1 = \frac{1}{W_1} (W_2 \varkappa_2)$ berechnen. Das Produkt $W_2 \varkappa_2$ ist der bei allen Messungen wiederkehrende Faktor: die Widerstandskapazität C des Gefäßes. Man kann diese Größe mithin als den Widerstand auffassen, den eine Flüssigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit Eins darin geben würde, oder auch als diejenige spezifische Leitfähigkeit, welche eine Flüssigkeit haben muß, um in diesem Gefäß den Widerstand von 1 Ohm zu haben.

Nach neueren Untersuchungen[1]) ist diese Beziehung tatsächlich nicht streng richtig. Mißt man zwei Flüssigkeiten in zwei Gefäßen, so sollten, da ja ihre spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ notwendigerweise von den Versuchsumständen nicht abhängen können, die gefundenen Widerstände die Beziehung $W_1 : W_2 = W_1' : W_2'$ ergeben. Man hat aber gefunden, daß dieses Verhältnis unter Umständen um mehrere Promille verschieden ausfallen kann, und zwar je nach der Form der Gefäße wie nach der Art und Konzentration der Elektrolyte. Die Ursache kann nur darin liegen, daß die richtigen Vergleichsbedingungen bei der Messung nicht eingehalten werden,

[1]) KOHLRAUSCH u. MALTBY, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. **3**, 162. 173. 1900; CH. KRAUS u. H. C. PARKER, J. Am. chem. Soc. **44**, 2422. 1922; TAYLOR u. ACREE, ebenda **38**, 2421. 1916 und besonders H. C. PARKER, ebenda **45**, 1366, 2017. 1923; M. RANDALL u. G. N. SCOTT, ebenda **49**, 636. 1927; O. REDLICH, Z. physikal. Ch. **136**, 331. 1928.

ob sie aber auf die Meßanordnung zurückzuführen ist oder auf chemische Änderung der Lösungen (verschiedene Adsorption), ist noch unbekannt[1]). Bei Messungen, deren Fehler nicht größer sein soll als etwa 0,2%, ist dieser Umstand zu beachten. Muß man wegen stark verschiedener Werte von $\varkappa$, etwa in einer Verdünnungsreihe desselben Elektrolyten, mit mehreren Gefäßen arbeiten, so ist jedes von ihnen mit einer Lösung zu eichen, deren $\varkappa$ von dem der Versuchsflüssigkeit nicht allzusehr (am besten nicht stärker als 1:10) verschieden ist[2]).

Als Eichflüssigkeiten dienen Lösungen, die sich leicht hinreichend genau darstellen lassen und deren spezifische Leitfähigkeit genügend bekannt ist. Am geeignetsten sind Lösungen von Chlorkalium. Enthält eine Lösung bei 18° 74,58 g KCl (also 74,55 g in Luft mit Messinggewichten gewogen) in v Litern, so ist ihre spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm pro Zentimeterprisma[3]):

	$v = 1$	10	50	100
$t =$ 0°	$\varkappa =$ 0,0654	0,00716	0,001522	0,000776
10°	0,0832	0,00934	0,001996	0,001019
18°	0,0983	0,01120	0,002399	0,001224
25°	0,1118	0,01289	0,002768	0,001412

Als Chlorkalium kann das käufliche „chemisch-reine“ Handelspräparat in den meisten Fällen verwendet werden. Zur Sicherheit kann es durch partielles Fällen mit Alkohol aus der wässerigen Lösung gereinigt werden. In jedem Falle wird es vor dem Abwägen durch gelindes Glühen von Feuchtigkeit befreit. Die Messung wird mehrfach mit erneuerten Portionen ausgeführt.

Die Widerstandskapazität eines aus Glas und Platin bestehenden Gefäßes nimmt für eine Temperaturerhöhung von 100° um nur 1‰ ab und kann daher als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. Viel gefährlicher sind Änderungen der gegenseitigen Lage der Elektroden durch zu-

[1]) Daß Adsorption an den Elektroden in merklichem Betrage auftreten kann, ist sicher (vgl. die Zitate bei O. Redlich u. oben S. 608 u. 615). Soweit sie die Lösungskonzentration ändert, ist ihr Einfluß durch wiederholtes Spülen mit der Lösung auszuschalten, doch kann vielleicht die verschiedene Bedeckung der Elektroden durch verschiedene Elektrolyte Anlaß zu Differenzen in der Polarisation geben.

[2]) Washburn, J. Am. chem. Soc. 38, 2431. 1916; Schlesinger u. Reed, ebenda 41, 1727. 1919; Randall u. Scott, ebenda 49, 636. 1927; F. A. Smith, ebenda 49 2167. 1927.

[3]) Bei sehr genauen Messungen muß zu den Zahlen für $^1/_{50}\,n$ und $^1/_{100}\,n$ die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers addiert werden.

fälliges Anstoßen usw., wodurch Änderungen von mehreren Prozenten entstehen können. Die Widerstandskapazität eines Gefäßes muß daher unbedingt von Zeit zu Zeit von neuem bestimmt werden. Die Flüssigkeitsmengen sowie die Orientierung beweglicher Elektroden müssen bei allen Messungen die gleichen sein wie bei der Kapazitätsbestimmung (vgl. S. 617).

Es ist zu beachten, daß die Einheit, in der man die spezifische resp. molare Leitfähigkeit bestimmt, unabhängig ist von der Einheit, nach welcher der Rheostat geteilt ist, vorausgesetzt, daß man die Messungen und die Bestimmungen der Widerstandskapazität mit demselben Widerstandssatz ausführt. Die Einheit, in welcher die Messungsresultate ausgedrückt werden, hängt ausschließlich von dem Zahlenwert ab, welchen man für die spezifische Leitfähigkeit der Eichflüssigkeit annimmt.

Wird bei der Anordnung (Fig. 452) die (korrigierte) Drahtlänge ad mit a, bd mit b bezeichnet, so ist der Widerstand des gefüllten Gefäßes, wenn R der im Rheostaten eingeschaltete Widerstand ist, $W = R\frac{b}{a}$, die spezifische Leitfähigkeit somit

$$C \quad : C \overline{} \atop {b \cdot R}$$

und die molare $\mu = \varphi \cdot \varkappa = \quad {R \cdot b}$

Die Berechnung von $\varkappa$ und μ wird, wie ersichtlich, sehr vereinfacht, R ein ganzzahliges Multiplum von C ist.

Neben der molaren, auf das Grammformelgewicht bezogenen Leitfähigkeit wird vielfach die äquivalente λ benutzt. Sie ergibt sich aus der molaren durch Division mit der Valenz, welche bei Säuren gleich der Basizität, bei Basen gleich der Acidität, bei Salzen gleich dem Gesamtbetrage aller sauren oder basischen Valenzen pro Mol ist. So ist die äquivalente Leitfähigkeit von Natriumnitrat $NaNO_3$ gleich der molaren, von Chlorbarium, $BaCl_2$, gleich der Hälfte der molaren, von Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ gleich einem Sechstel.

Tabelle zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{a}{b}$ für einen 1000 mm langen Draht.

$$\frac{a}{1000-a} \text{ für } a = 1 \text{ bis } a = 999.$$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0,0000	0010	0020	0030	0040	0050	0060	0071	0081	0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0235	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0363	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0,1111	1124	1136	1148	1161	1173	1186	1198	1211	1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1792	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	0,2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484
20	2500	2516	2531	2547	2563	2579	2595	2610	2626	2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	0,3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	3333	3351	3369	3387	3405	3423	3441	3459	3477	3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	0,4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265
30	4286	4306	4327	4347	4368	4389	4409	4430	4451	4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	0,5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	0,6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6667	6695	6722	6750	6779	6807	6835	6863	6892	6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	0,7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	0,8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	0,9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1,000	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,024	1,028	1,033	1,037
51	1,041	1,045	1,049	1,053	1,058	1,062	1,066	1,070	1,075	1,079
52	1,083	1,088	1,092	1,096	1,101	1,105	1,110	1,114	1,119	1,123
53	1,128	1,132	1,137	1,141	1,146	1,151	1,155	1,160	1,165	1,169
54	1,174	1,179	1,183	1,188	1,193	1,198	1,203	1,208	1,212	1,217
55	1,222	1,227	1,232	1,237	1,242	1,247	1,252	1,257	1,262	1,268
56	1,273	1,278	1,283	1,288	1,294	1,299	1,304	1,309	1,315	1,320
57	1,326	1,331	1,336	1,342	1,347	1,353	1,358	1,364	1,370	1,375
58	1,381	1,387	1,392	1,398	1,404	1,410	1,415	1,421	1,427	1,433
59	1,439	1,445	1,451	1,457	1,463	1,469	1,475	1,481	1,488	1,494
60	1,500	1,506	1,513	1,519	1,525	1,532	1,538	1,545	1,551	1,558
61	1,564	1,571	1,577	1,584	1,591	1,597	1,604	1,611	1,618	1,625
62	1,632	1,639	1,646	1,653	1,660	1,667	1,674	1,681	1,688	1,695
63	1,703	1,710	1,717	1,725	1,732	1,740	1,747	1,755	1,762	1,770
64	1,778	1,786	1,793	1,801	1,809	1,817	1,825	1,833	1,841	1,849
65	1,857	1,865	1,874	1,882	1,890	1,899	1,907	1,915	1,924	1,933
66	1,941	1,950	1,959	1,967	1,976	1,985	1,994	2,003	2,012	2,021
67	2,030	2,040	2,049	2,058	2,067	2,077	2,086	2,096	2,106	2,115
68	2,125	2,135	2,145	1,255	2,165	2,175	2,185	2,195	2,205	2,215
69	2,226	2,236	2,247	2,257	2,268	2,279	2,289	2,300	2,311	2,322
70	2,333	2,344	2,356	2,367	2,378	2,390	2,401	2,413	2,425	2,436
71	2,448	2,460	2,472	2,484	2,497	2,509	2,521	2,534	2,546	2,559
72	2,571	2,584	2,597	2,610	2,623	2,636	2,650	2,663	2,676	2,690
73	2,704	2,717	2,731	2,745	2,759	2,774	2,788	2,802	2,817	2,831
74	2,846	2,861	2,876	2,891	2,906	2,922	2,937	2,953	2,968	2,984
75	3,000	3,016	3,032	3,049	3,065	3,082	3,098	3,115	3,132	3,149
76	3,167	3,184	3,202	3,219	3,237	3,255	3,274	3,292	3,310	3,329
77	3,348	3,367	3,386	3,405	3,425	3,444	3,464	3,484	3,505	3,525
78	3,545	3,566	3,587	3,608	3,630	3,651	3,673	3,695	3,717	3,739
79	3,762	3,785	3,808	3,831	3,854	3,878	3,902	3,926	3,950	3,975

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
80	4,000	4,025	4,051	4,076	4,102	4,128	4,155	4,181	4,208	4,236
81	4,263	4,291	4,319	4,348	4,376	4,405	4,435	4,465	4,495	4,525
82	4,556	4,587	4,618	4,650	4,682	4,714	4,747	4,780	4,814	4,848
83	4,882	4,917	4,952	4,988	5,024	5,061	5,098	5,135	5,173	5,211
84	5,250	5,289	5,329	5,369	5,410	5,452	5,494	5,536	5,579	5,623
85	5,667	5,711	5,757	5,803	5,849	5,897	5,944	5,993	6,042	6,092
86	6,143	6,194	6,246	6,299	6,353	6,407	6,463	6,519	6,576	6,634
87	6,692	6,752	6,813	6,874	6,937	7,000	7,065	7,130	7,197	7,264
88	7,333	7,403	7,475	7,547	7,621	7,696	7,772	7,850	7,929	8,009
89	8,091	8,174	8,259	8,346	8,434	8,524	8,615	8,709	8,804	8,901
90	9,000	9,101	9,204	9,309	9,417	9,526	9,638	9,753	9,870	9,989
91	10,11	10,33	10,36	10,49	10,63	10,77	10,90	11,05	11,20	11,35
92	11,50	11,66	11,82	11,99	12,16	12,33	12,51	12,70	12,89	13,08
93	13,29	13,49	13,71	13,93	14,15	14,38	14,63	14,87	15,13	15,39
94	15,67	15,95	16,24	16,54	16,86	17,18	17,52	17,87	18,23	18,61
95	19,00	19,41	19,83	20,28	20,74	21,22	21,73	22,26	22,31	23,39
96	24,00	24,64	25,32	26,03	26,78	27,57	28,41	29,30	30,25	31,26
97	32,33	33,48	34,71	36,04	37,46	39,00	40,67	42,48	44,45	46,62
98	49,00	51,6	54,6	57,8	61,5	65,7	70,4	75,9	82,3	89,9
99	99,00	110	124	142	166	199	249	332	499	999

Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante. Nach Arrhenius[1]) ist der Dissoziationsgrad, d. h. der in Ionen zerfallene Bruchteil α eines gelösten Elektrolyten, gleich dem Verhältnis der molaren Leitfähigkeit μ_v bei der gegebenen Verdünnung v zu dem Grenzwert der molaren Leitfähigkeit μ_0 bei unendlicher Verdünnung, also $= \frac{\mu_v}{\mu_0}$. Über die Berechnung des Dissoziationsgrades in Salzgemengen vgl. Mac Gregor[2]),

Bei mäßig dissoziierten binären Elektrolyten, insbesondere bei sehr vielen Säuren, läßt sich die Änderung des Dissoziationsgrades resp. der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch die Formel[4])

$$\left(\frac{\mu_v}{\mu_0}\right)^2 \quad \mu_v^2 \quad k \cdot v \quad \alpha^2$$

[1]) Z. physikal. Ch. 1, 631. 1887; daselbst 37, 315. 1901.
[2]) Z. physikal. Ch. 33, 529. 1900. [3]) Daselbst 31, 197. 1899.
[4]) Über analoge rein empirische Formeln bei stark dissoziierten Elektrolyten siehe bei Bancroft, Z. physikal. Ch. 31, 188. 1899, wo Arbeiten von Storch, Rudolphi, van't Hoff, Kohlrausch zitiert sind. Ferner Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. 1900, 1002; Noyes u. Coolidge, Z. physikal. Ch. 46, 366. 1904; Barmwater, ebenda 28, 134, 428. 1899.

oder auch mittels der Konzentration C in Mol/Litern $k = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ darstellen, wo v das Molarvolum, k eine Konstante ist[1]).

Da diese Konstante k mit der Konstitution der Säure eng zusammenhängt und ein zahlenmäßiger Ausdruck für die „Stärke" der Säure ist, so hat ihre Bestimmung erhebliches Interesse. Schwache mehrbasische Säuren spalten zunächst nur ein Wasserstoffion ab, so daß sie sich der obigen Beziehung gegenüber wie einbasische Säuren verhalten.

Die Größe μ_v wird nach Anleitung des vorigen Abschnittes bestimmt; über die Ermittlung von μ_0 siehe den nächsten Abschnitt.

Das Volum v pflegt man in Litern auszudrücken.

Bei ternärem und höherem Dissoziationsschema (z. B. Malonsäure) muß natürlich diese Formel durch eine entsprechend kompliziertere ersetzt werden, die so viele Koeffizienten k hat, wie Dissoziationsstufen auftreten.

Sehr starke Elektrolyte folgen der Formel im allgemeinen nicht. Näheres hierüber ist in der großen Literatur über die Anomalie starker Elektrolyte zu finden[2]). Für diese Fälle wird in neueren theoretischen Arbeiten häufig k als ein Grenzwert dargestellt, der bei unendlicher Verdünnung zu erwarten wäre und aus dem Verlaufe der Kurve, welche k als Funktion von v darstellt, zu extrapolieren ist. Bei diesem Verfahren, wie überhaupt bei der Ermittlung des absoluten Wertes von k aus dem Verdünnungsgesetze, ist zu beachten, daß der für μ_0 angenommene Wert eine wesentliche Rolle spielt (s. u. S. 625).

Soll umgekehrt der Dissoziationsgrad α aus der bekannten Dissoziationskonstanten k für eine gegebene Konzentration C berechnet werden — ein nicht seltener Fall — so lautet die Formel[3])

[1]) Eine Zusammenstellung von vielen Werten K für verschiedene Säuren findet sich in der 5. Aufl. von LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen.

[2]) Nachweise und Diskussion bei WALDEN, Das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft 1924). E. HÜCKEL, Erg. d. exakt. Naturw., Bd. 3, 199. 1924; W. ORTHMANN, ebenda Bd. 6, 155. 1927.

[3]) Unterhalb $\frac{C}{k} = 0{,}2$, d. h. $\alpha > 0{,}86$, kann auch schnell und genau mit der aus der geschlossenen Form folgenden Näherungsgleichung

$$1 - \alpha = \frac{C}{k} - 2 \left(\frac{C}{k}\right.$$

gerechnet werden, besonders unterhalb $\frac{C}{k} = 0{,}1$, wo das lineare Glied meist genügt.

Oberhalb $\frac{C}{k} = 0{,}2$ konvergiert die Formel zu langsam, unterhalb $\frac{C}{k} = 0{,}1$ genügt das lineare Glied.

Für sehr schwache Elektrolyte gilt meist hinreichend genau

$$\frac{\bar{k}}{C}.$$

k hängt merklich von der Temperatur ab. Für einige häufig vorkommende Stoffe gelten bei 25° folgende Werte[1]).

Ammoniak $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, Schwefelwasserstoff $7 \cdot 10^{-8}$, Schweflige Säure $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ (1. Stufe), $5 \cdot 10^{-2}$ (2. Stufe), Bernsteinsäure $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ (1. Stufe), Essigsäure $1{,}86 \cdot 10^{-5}$, Monochloressigsäure $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, Dichloressigsäure $5{,}1 \cdot 10^{-2}$, Oxalsäure $5{,}9 \cdot 10^{-2}$ (1. Stufe), $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ (2. Stufe), Weinsäure $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ (1. Stufe), $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ (2. Stufe), Kohlensäure $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ (1. Stufe), $6 \cdot 10^{-11}$ (2. Stufe).

Bei der praktischen Ausführung solcher Bestimmungen mißt man nicht nur die molare Leitfähigkeit einer einzigen Lösung, sondern die einer ganzen Verdünnungsreihe. Will man diese im Widerstandsgefäß selbst herstellen, so eignet sich am besten die Form Fig. 460, S. 609.

Man bestimmt mittels einer titrierten Barytlösung (s. w. u. Kapitel „Chemische Dynamik") den Gehalt einer verdünnten Lösung der fraglichen Säure. Die Lösung soll nicht mehr als $^1/_{10}$ Mol im Liter enthalten und wird zweckmäßig auf eine runde Verdünnung gebracht. In das Wasserbad des Leitfähigkeitsapparates bringt man einen kleinen Vorrat (100—200 cm³) von „Leitfähigkeitswasser" (s. w. u.) in einer mit Blei beschwerten, nach S. 613 ausgedämpften Flasche, um es auf 25° vorzuwärmen, und mißt von der ebenfalls vorgewärmten Säurelösung in das trockene Widerstandsgefäß 20 cm³. Nach dem Einstellen der trockenen Elektroden[2]) dauert es etwa fünf Minuten, bis die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hat. Man ermittelt inzwischen, welchen Widerstand man einschalten muß, damit der Schlitten ungefähr auf die Mitte der Brücke gelangt, und führt nach erfolgtem Temperaturausgleich die Messung aus.

Alsdann werden mit einer besonderen auf „Aufnahme" kalibrierten Pipette 10 cm³ der Säurelösung aus dem Leitfähigkeitsgefäß entfernt und mittels einer auf „Ausfluß" graduierten Pipette 10 cm³ des vorgewärmten Wassers hineingebracht. Es wird gut durch (vorsichtiges!) Bewegen der Elektroden gemischt, und nach etwa drei Minuten eine neue Ablesung ge-

[1]) Umfangreiche Angaben in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl. 1923.

[2]) Man trocknet die gut ausgewaschenen Elektroden durch vorsichtiges des Randes der Elektroden mit Fließpapier.

macht. Man achtet dabei darauf, daß keine Luftblasen zwischen die Elektroden gelangen. Dann werden wieder mit der ersten Pipette 10 cm³ der Lösung aus dem Widerstandsgefäß entfernt und mittels der zweiten durch 10 cm³ Wasser ersetzt, worauf wieder eine Bestimmung erfolgt, und so fort, bis die Lösung verdünnter als ein Mol auf 1000 Liter geworden ist, wo keine genauen Messungen mehr möglich sind. Das Heraus- und Hineinpipettieren kann ausgeführt werden, ohne daß das Leitfähigkeitsgefäß aus dem Träger genommen wird. Hierzu ist im Deckel ein besonderes Loch zum Einführen der Pipette vorgesehen. Damit der Pipettenschnabel die Elektroden nicht berührt, was zu groben Fehlern führen könnte, wird auf ihn ein Gummirohr oder Kork gesteckt, der sich auf den Rand des Einführungsloches stützt (vgl. Fig. 460, S. 609).

Die beiden für diese Verdünnungen erforderlichen Pipetten, von denen die eine nur für Wasser zu benutzen ist, um jeder Verunreinigung desselben vorzubeugen, müssen besonders ausgewogen werden, und zwar die Wasserpipette so, daß sie beim Auslauf gerade 10 cm³ hergibt, während die andere, nachdem sie etwa fünf Minuten auf Filtrierpapier gestanden hat, beim Aufsaugen bis zum Strich 10 cm³ einnehmen muß.

Die „Ausfluß“-Pipette wird nach S. 224 hergestellt. Ganz ähnlich kann die „Aufnahme“-Pipette geeicht werden: man saugt die Pipette voll, läßt ablaufen, bläst aus und läßt fünf Minuten auf Fließpapier stehen. Mit dieser „trockenen“ Pipette wird Wasser aus einem gewogenen in einem Wägegläschen befindlichen Vorrat von etwa 20 cm³ bis zur unteren, und dann nach Wiederholung der Operationen bis zur oberen Marke aufgenommen; die aufgenommenen Wassermengen ergeben sich aus dem Gewichtsverlust des Wasservorrats. Die Berechnung der Lage der Marke geschieht nach S. 225.

Geprüft werden die Pipetten, indem man aus einem tarierten Gläschen mit Wasser einigemal mit der Aufnahmepipette Wasser entnimmt und es ebenso häufig mit der Ausflußpipette ersetzt: das Gewicht muß auf 1 bis 2 Zentigramme unverändert bleiben.

Wesentlich ist die genaue Korrespondenz der Pipetten, nicht aber der absolute Wert ihres Inhaltes.

Wegen des erheblichen Einflusses, den Kohlensäure auf die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen ausübt, muß das Ausblasen des letzten Tropfens der Ausflußpipetten in das Leitfähigkeitsgefäß durch einen Gummiball geschehen; bläst man mit dem Munde, so muß ein Natronkalkröhrchen vorgelagert werden. Einfacher ist daher die S. 223 beschriebene Methode des Erwärmens des Pipettenkörpers mit der Hand.

Präzisionsmessungen verfahre man umgekehrt. Zu einem im Leitfähigkeitsgefäß vorhandenen bekannten Volum von Wasser oder verdünnter Lösung wird mittels kleiner, genauer Pipetten (s. KOHLRAUSCH und MALTBY)[1]) oder Wägebüretten (vgl. S. 231), sukzessive hochkonzentrierte Lösung gefügt. Am Schluß einer solchen Serie soll zur Kontrolle die letzte Lösung, wenn eine gute Methode zur Verfügung steht, analysiert werden. Bei der Konzentrationsberechnung ist auf die Änderung der Dichte Rücksicht zu nehmen. Ein anderes Verdünnungsverfahren bei WALDEN und CENTNERSZWER[2]).

Bestimmung des Grenzwertes der molaren Leitfähigkeit. Der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit kann natürlich experimentell nie erreicht werden, sondern ist stets durch Extrapolation zu ermitteln. Das läßt sich nur bei neutralen Alkalisalzen starker, einwertiger Säuren einigermaßen genau ausführen, jedoch macht auch hier das Arbeiten in den großen Verdünnungen wegen des Einflusses der Verunreinigungen des Wassers erhebliche Schwierigkeiten. Es ist daher besser, den Grenzwert aus Messungen an mäßig verdünnten Lösungen graphisch oder rechnerisch zu extrapolieren.

Die hierfür vorgeschlagenen Verfahren sind in theoretischer Hinsicht verschieden begründet und ergeben auch merklich verschiedene Werte. Unter der Annahme der Gültigkeit[3]) des Verdünnungsgesetzes (S. 621) kann man k und μ_0 für je zwei Konzentrationen als Unbekannte behandeln und erhält dann (vgl. oben)

$$= k\,\mu_0 \quad \text{und daraus} \quad \mu_0 = \frac{c_1\,\mu_1^2}{k\,\mu_0} + \mu_1 = \frac{c_2\,\mu_2^2}{k\,\mu_0} + \mu_2 .$$

Findet man für eine Serie von Konzentrationspaaren Konstanz von $k\mu_0$ und also übereinstimmende Werte sowohl von k wie von μ_0, so darf geschlossen werden, daß diese die richtigen Werte sind. Indessen ist — namentlich bei einigermaßen hohen Dissoziationsgraden und Verdünnungen — der Fehlereinfluß sehr beträchtlich. wodurch die Entscheidung, ob Konstanz von k und μ_0 vorliegt, recht unsicher gemacht wird.

Ein verwandtes Verfahren[4]) beruht auf der Prüfung, welchen Wert von μ_0 eine Kurve für k ergibt, die kein Maximum oder Minimum zeigt, sondern allmählich für $v = 0$ in Konstanz übergeht. So berechnet sich aus den an Jodsäure bei 25° gemessenen Leitfähigkeiten[5]) folgendes:

---

[1]) Abh. d. Reichsanstalt III, 151.

[2]) Z. physikal. Ch. 39, 517. 1902.

[3]) Vgl. etwa MÜLLER u. ROHMANN, C. r. 156, 1889. 1913 u. 157, 400. 1913.

[4]) WASHBURN, J. Am. chem. Soc. 40, 50. 1918; KRAUS u. PARKER, ebenda 44, 2439. 1922.

[5]) KRAUS u. PARKER, l. c.

$C \cdot 10^3$	μ	$\mu_0 = 389{,}5$	389,2	389,8
0,0963	389,0	$k =$ 0,071	0,21	0,042
0,1683	388,6	0,067	0,11	0,050
0,2863	388,0	0,073	0,095	0,058
0,4652	387,0	0,070	0,081	0,062
0,7106	385,8	0,072	0,079	0,066
1,0234	384,3	0,074	0,079	0,069
1,528	382,3	0,079	0,083	0,076
2,103	380,1	0,082	0,086	0,080

Die letzte Kolumne zeigt ständiges Ansteigen von k, die vorletzte ein n, die für 389,5 ungefähre Konstanz; dieser Wert wäre hiernach zu wählen.

Andere Verfahren beruhen ebenfalls auf dem gewöhnlichen Verdünnungsgesetz oder dem nach neueren theoretischen Überlegungen modifizierten[1]) und liefern einen Grenzwert von k durch Extrapolation auf $C = 0$.

Weiterhin werden neuerdings viel das sog. Kubikwurzel- und Quadratwurzelgesetz von F. KOHLRAUSCH benutzt. Nach dem ersten[2]) ist für starke, binäre Elektrolyte $(\mu_0 - \mu)$ proportional der Kubikwurzel aus der Konzentration, nach dem zweiten proportional der Quadratwurzel. Das erste gilt näherungsweise für hohe Konzentrationen. Es darf aber nicht zur Extrapolation auf μ_0 benutzt werden. Das zweite hat durch die Theorie von DEBYE und HÜCKEL eine Begründung erhalten und wird deshalb jetzt meist zur Berechnung von μ_0 gebraucht. Für schwache Elektrolyte ist das Gesetz gleich den anderen erwähnten Formeln zur Zeit nicht anwendbar, weil deren Dissoziation bei meßbaren Verdünnungen viel zu weit von ihrem Grenzwerte entfernt ist.

Eine weitere Beziehung ist die sog. OSTWALD-WALDEN-BREDIGsche Regel[3]), nach welcher die äquivalente Leitfähigkeit λ_0 eines starken Elektrolyten und ihr Grenzwert λ_0 in der Beziehung stehen $\lambda_0 - \lambda_v = m \cdot A$, wo m das Produkt der Wertigkeiten ist (z. B. $1 \times 2 = 2$ bei Kaliumsulfat, $3 \times 2 = 6$ bei Lanthansulfat) und A eine Konstante, die von der Verdünnung, nicht aber von dem Stoffe abhängt und für wässerige Lösungen bei 25° folgende Werte hat[4]).

[1]) Zum Beispiel KRAUS u. BRAY, J. Am. chem. Soc 35, 1315, 1407. 1913; BATES, ebenda 35, 519. 1913; BJERRUM, DEBYE u. HÜCKEL, P. HERTZ u. a. Diese zit. bei WALDEN siehe S. 622, Anm. 2.

[2]) Vgl. WALDEN, vorst. Anm.

[3]) Vgl. WALDEN, l. c.

[4]) Da hiernach auch $\lambda_1 - \lambda_2 = n\ (A_1 - A_2)$, so erhält man nach der Tabelle für das Intervall $v = 32$ bis $v = 1024$ $\lambda_1 - \lambda_2 = n \cdot 10$. In dieser Form dient die Gleichung oft zur Bestimmung von n und ergibt also etwa beim Natriumsalz einer n-wertigen Säure deren „Basizität", s. u. S. 637. Die Regel selbst ist jetzt durch die Theorie von und HÜCKEL (Physikal. Z. 24, 305, 1923) ebenfalls begründet worden.

v	32	64	128	256	512	1024
Δ	(13)	(10)	8	6	4	2,5

Alle diese Verfahren setzen natürlich starke Dissoziation in zugänglichen Verdünnungen und Fehlen von Hydrolyse (s. w. u.) voraus. Im Prinzip sind sie, vielleicht mit Ausnahme der letztgenannten Regel, praktisch alle ungefähr gleichwertig, theoretisch kommt keiner von ihnen ein Vorzug zu. Man darf aus der Nichtübereinstimmung ihrer Ergebnisse nicht auf Richtigkeit der einen und Falschheit der anderen schließen.

Kennte man hinreichend genau die „Beweglichkeit" u eines der Ionen, so würde die Überführungszahl n dieses Ions in hoher Verdünnung (siehe Kap. 18) sofort μ_0 ergeben, da sie zu μ_0 in der Beziehung $u = n \cdot \mu_0$ steht. Es existiert freilich keine Möglichkeit einer unabhängigen Ermittlung von u, immerhin genügt in manchen Fällen die auf einem der oben angegebenen Wege gewonnene Kenntnis von μ_0, um daraus die zugehörigen Beweglichkeiten und mit diesen dann die Grenzwerte solcher Elektrolyte zu berechnen, welche direkter Bestimmung — wegen Hydrolyse oder schwacher Dissoziation — nicht zugänglich sind (z. B. Ammonacetat mittels Natriumacetat und Ammonchlorid).

Auf solche Weise, nämlich mit Hilfe der Überführungszahlen und Leitfähigkeitsgrenzwerte, sind folgende Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnungen gewonnen worden[1]); die Zahlen in Klammern bedeuten die Unsicherheiten.

	H	K	Na	Ag	OH	NO_3	Cl	SO_4
18°	313	64,3	42,8	54,0	174	62,0	65,2	67
	(0,5)	(0,1)	(0,2)	(0,2)	(> 1)	(0,3)	(0,1)	(0,5)
25°	345	74,3	50,4	62,5	196	71,0	75,2	77
	(4)	(0,2)	(0,3)	(0,3)	(> 1)	(0,5)	(0,2)	(0,5)

Die Extrapolation auf μ_0 kann auch graphisch erfolgen. Stehen Werte von höchstens 0,1 molarer Konzentration abwärts zur Verfügung, so trägt man μ gegen die Quadratwurzel der Konzentration auf und verlängert die resultierende fast gerade Linie bis zur Konzentration Null. Hat man dagegen nur Werte für höhere Konzentrationen, so extrapoliert man nach der Kubikwurzel der Konzentration und zieht von dem erhaltenen Grenzwerte die Zahl 3 (bei 18°) resp. 3,5 (bei 25°) ab.

Als Extrapolationsverfahren sind nur auf einigermaßen stark dissoziierte, wenig hydrolysierte (s. w. u.) Elektrolyte anwendbar. Bei schwach dissoziierten Elektrolyten bestimmt man den Grenzwert durch Addition

[1]) Bei Kohlrausch und anderen Autoren lauten die Zahlen zum Teil etwas anders, meist höher, weil μ_0 größer angenommen ist. Weitere ausgewählte Zahlen bei Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl.

der Leitfähigkeit der Ionen. Die Leitfähigkeit unbekannter Ionen ermittelt man aus stark dissoziierten Verbindungen (Alkalisalzen, Nitraten, Chloraten, weniger gut aus Chloriden oder Sulfaten).

Den Grenzwert der molaren Leitfähigkeit schwacher einbasischer Säuren bestimmt man gewöhnlich aus dem Grenzwert ihres Natriumsalzes, indem man die Leitfähigkeit des Natriumions (42,8 bei 18°, 50,4 bei 25°) abzieht und die Leitfähigkeit des Wasserstoffions (313 bei 18°, 342 bei 25°) hinzufügt. Auf schwache mehrbasische Säuren ist das obige Verfahren nicht anwendbar. In solchen Fällen, insbesondere bei organischen Säuren, kann man nach einer von OSTWALD gefundenen Regel den Grenzwert aus der Anzahl der Atome schätzen.

Bei 25° beträgt der Grenzwert für

Säuren mit 12 Atomen $\mu_0 = 376$
Säuren mit 15 Atomen $\mu_0 = 373$
Säuren mit 18 Atomen $\mu_0 = 371$
Säuren mit 22 Atomen $\mu_0 = 369$
Säuren mit 25 Atomen $\mu_0 = 368$
Säuren mit 30 Atomen $\mu_0 = 367$

Essigsäure hat $\mu_0 = 381$, Propionsäure 377, Bernsteinsäure in der ersten Stufe 374.

Tabelle über $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$. Um bei häufigen Bestimmungen die etwas umständliche Berechnung der Konstante k zu vereinfachen, ist nachstehend eine Tabelle über die Funktion $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ für $a = 0{,}0100$ bis 0,0999 und für 0,100 bis 0,999 gegeben. Mit α ist die Größe $\frac{\mu_v}{\mu_2}$, also der Dissoziationsgrad bezeichnet. In der Tabelle sind nur vier geltende Ziffern angegeben; die Stellung des Punktes ist folgende:

0,010 $\frac{-}{1-\alpha}$	=	0,0001010
0,0312	=	0,001005
0,0952	=	0,01002
0,271	=	0,1007
0,619	=	1,006
0,917	=	10,13
0,991	=	109,1

Hiernach ist die Tabelle leicht zu benutzen. Hat man z. B. $\alpha = 0{,}322$ gefunden, so ist die zugehörige Zahl 1529, und da 0,322 zwischen 0,271 und 0,619 liegt, so ist $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0{,}1529$.

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,010	1010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
11	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
12	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
13	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
14	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
15	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
16	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
17	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
18	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
19	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040
0,020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
21	4505	4548	4591	4635	4680	4724	4759	4813	4858	4903
22	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
23	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
24	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
25	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
26	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
27	7492	7548	7605	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
28	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
29	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215
0,030	9278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
31	9917	9982	1005	1011	1017	1025	1031	1038	1044	1051
32	1057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
33	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
34	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
35	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
36	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
37	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
38	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
39	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658
0,040	1667	1675	1684	1692	1701	1710	1718	1727	1736	1744
41	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
42	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1903	1922
43	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
44	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110
45	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
46	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
47	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
48	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
49	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,050	2631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
51	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
52	2852	2863	2874	2885	2897	2908	2919	2931	2942	2953
53	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
54	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
55	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
56	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
57	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
58	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
59	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816
0,060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
61	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
62	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
63	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
64	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
65	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4604	4621	4635	4650
66	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
67	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
68	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
69	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254
0,070	5269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
71	5426	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
72	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
73	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
74	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
75	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
76	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
77	6424	6462	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	6582
78	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
79	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6901	6919	6937
0,080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
81	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
82	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7475	7494
83	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7584
84	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876
85	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
86	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
87	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
88	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
89	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,090	8901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
91	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
92	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
93	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
94	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
95	9972	9994	1002	1004	1006	1008	1011	1013	1015	1017
96	1020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
97	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
98	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
99	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109
0,10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	4250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4724	4778	4833	4888	4944
0,20	5000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5402	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6077	6141
22	6205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	1007	1016	1025	1034	1043	1052	1061	1070	1080
28	1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1155	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275
0,30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1831	1844	1857	1871
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2378	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,40	2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2887	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3307	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3775	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	4142
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970
0,50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6265	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8590	8640	8691	8741	8792	8844	8896	8948
0,60	9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	1006
62	1012	1018	1024	1030	1036	1042	1048	1054	1060	1066
63	1073	1079	1085	1092	1098	1105	1111	1118	1124	1131
64	1138	1145	1151	1158	1165	1172	1179	1186	1193	1200
65	1207	1214	1222	1229	1236	1244	1251	1258	1266	1274
66	1281	1289	1297	1304	1312	1320	1328	1336	1344	1352
67	1360	1369	1377	1385	1393	1402	1410	1419	1328	1436
68	1445	1454	1463	1472	1481	1490	1499	1508	1517	1526
69	1536	1545	1555	1564	1574	1583	1593	1603	1613	1623
0,70	1633	1643	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1717	1727
71	1738	1749	1760	1771	1783	1794	1805	1817	1828	1840
72	1851	1863	1875	1887	1899	1911	1924	1936	1949	1961
73	1974	1987	1999	2012	2025	2039	2052	2065	2079	2092
74	2106	2120	2134	2148	2162	2177	2191	2206	2220	2235
75	2250	2265	2280	2296	2311	2327	2342	2358	2374	2390
76	2407	2423	2440	2456	2473	2490	2508	2525	2542	2560
77	2578	2596	2614	2632	2651	2669	2688	2707	2727	2746
78	2766	2785	2805	2825	2846	2866	2887	2908	2929	2950
79	2972	2994	3016	3038	3060	3083	3106	3129	3153	3176

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,80	3200	3224	3249	3273	3298	3323	3348	3374	3400	3427
81	3453	3480	3507	3535	3562	3590	3619	3648	3677	3706
82	3736	3766	3796	3827	3858	3889	3921	3953	3986	4019
83	4052	4086	4120	4155	4190	4225	4262	4298	4335	4372
84	4410	4448	4487	4526	4566	4607	4648	4689	4731	4773
85	4816	4860	4905	4950	4995	5042	5088	5136	5184	5233
86	5283	5333	5384	5436	5489	5542	5597	5652	5708	5765
87	5822	5881	5941	6001	6063	6125	6189	6253	6319	6386
88	6453	6522	6593	6664	6737	6811	6886	6963	7041	7120
89	7201	7283	7367	7453	7540	7629	7719	7812	7906	8002
0,90	8100	8200	8302	8406	8513	8621	8732	8846	8962	9080
91	9201	9324	9451	9581	9714	9850	9989	1013	1028	1043
92	1058	1074	1090	1107	1123	1140	1158	1177	1196	1216
93	1236	1256	1277	1299	1321	1345	1369	1393	1419	1445
94	1473	1501	1530	1560	1592	1624	1658	1692	1728	1766
95	1805	1846	1888	1933	1979	2027	2077	2130	2185	2243
96	2304	2368	2436	2506	2582	2660	2744	2833	2928	3029
97	3136	3251	3374	3507	3649	3803	3970	4150	4347	4654
98	4802	5005	5358	5684	6052	6468	6945	7493	8134	8892
99	9801	1091	1230	1409	1647	1980	2480	3313	4980	9980

Reines Wasser. Je reiner Wasser ist, um so geringer ist seine spezifische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten bekannten Wassers beträgt annähernd $0{,}4 \times 10^{-7}$, d. h. ein Würfel von einem Zentimeter Seite hat zwischen zwei parallelen Seitenflächen einen Widerstand von $2{,}5 \times 10^{7}$ Ohm So reines Wasser ist nur durch Destillation in der Luftleere herstellbar und läßt sich nicht aufbewahren, ohne schnell durch Aufnahme fremder Stoffe aus der Luft oder den Gefäßen an Leitfähigkeit zuzunehmen[1]).

Für die Zwecke der Messung von Leitfähigkeiten ist die Beschaffung von reinem Wasser eine wichtige Angelegenheit[2]). Man erhält es am besten durch Destillation eines möglichst ammoniakfreien Ausgangsmaterials (Quell-, nicht Flußwasser), unter Zusatz von etwas Barythydrat, um die Kohlensäure zu binden. Mit einem einigermaßen rationell konstruierten, insbesondere mit Tropfenfänger versehenen Destillierapparat erhält man

[1]) Kohlrausch u. Heydweiller, Z. physikal. Ch. 14, 317. 1894; Mylius u. Groschuff, Z. anorg. Ch. 55, 101 u. 232. 1907.

[2]) Von der Firma Kahlbaum, Berlin, wird Leitfähigkeitswasser von $\varkappa = 1$ bis 2×10^{-6} in den Handel gebracht. Über die genaue chemische Titration von CO_2 und von NH_3 in Leitfähigkeitswasser vgl. N. Bjerrum, Ann. Ac. Scient. Fennicae A 29, Nr. 1, 1927.

ohne weitere Vorsichtsmaßregel, als daß man die Destillation nicht zu schnell stattfinden läßt, leicht ein Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 2×10^{-6}, das für die meisten Versuche geeignet ist.

Noch sicherer ist es, das Wasser zweimal zu destillieren, und zwar das erstemal nach Zusatz von Schwefelsäure und Permanganat und das Destillat hiervon nach Zusatz von Barythydrat[1]).

Die Gewinnung von hochreinem Wasser für Präzisionsuntersuchungen[2]) ist im Prinzip nicht sehr schwierig, erfordert aber einen sauber zusammengestellten Apparat, soweit wie möglich aus einem Stück gearbeitet. Kühler und Auffanggefäße müssen aus Quarz oder Platin bestehen; vor Beginn der Destillation ist das Wasser unter Durchleiten völlig reiner, besonders kohlensäure- und ammoniakfreier Luft einen Tag lang nahe auf der Siedetemperatur zu halten. Die Destillation erfolgt am besten langsam, und wenn möglich direkt in das Meßgefäß. Man nimmt dann zunächst die elektrische Messung vor und analysiert nachträglich.

Man kann schon durch zweimalige Destillation ein sehr brauchbares Wasser erhalten, wenn man die erste und letzte Portion des Destillats verwirft. Während der Destillation wird das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit auf seine Leitfähigkeit untersucht, wozu man sich glatter Platinelektroden bedient[3]).

Gläserne Kühler sind stets zu vermeiden; man verwendet auch Zinn; nicht zu empfehlen ist Silber. Die Aufbewahrungsflaschen, in die das Wasser hineindestilliert, müssen aus Jenaer Geräteglas oder Fiolaxglas bestehen; sie werden nach S. 613 ausgedämpft. Trotzdem nimmt die Leitfähigkeit des Wassers beim Aufbewahren allmählich zu, so daß bei sehr genauen Messungen frisch destilliertes Wasser verwendet werden muß. Vor Beginn der Destillation werden die Auffangeflaschen durch Durchsaugen von gereinigter Außenluft von Zimmerluft befreit. Sie werden in möglichst gefülltem Zustande aufbewahrt, wobei man den über die Flüssigkeit vorhandenen Raum mit reiner Luft füllt. Die Stöpsel können mit etwas Vaselin gedichtet werden. Besser als Stöpsel sind, besonders bei Anwendung von Vaselin, außen aufgeschliffene Kappen. Bei der Verwendung wird die

---

[1]) Wied. Ann. **44**, 583. 1891.

[2]) Ausführliche Angaben über Verfahren, Apparate und Ergebnisse bei HARTLEY, CAMPBELL u. POOLE, J. chem. Soc. London **93**, 428. 1908; BOURDILLON, ebenda **103**, 791. 1913; PAUL, Z. Elektrochem. **20**, 179. 1914; WASHBURN u. WEILAND, J. Am. chem. Soc. **40**, 116 ff. 1918; KRAUS u. DEXTER, ebenda **44**, 2469. 1922; KRAUS u. PARKER, ebenda **44**, 2429. 1922; WALDEN u. ULICH, Z. physikal. Ch. **106**, 119. 1923; BENGOUGH, STUART und LEE, J. chem. Soc. London **1927**, 2156; J. BENCOWITZ und H. T. HOTCHKISS, J. physical Chem. **29**, 705. 1925.

[3]) Vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 214. 1902.

Vorratsflasche mit einem paraffinierten Korkstopfen versehen, der außer einem ausgedämpften Heber noch Absorptionsröhren für CO_2 und NH_3 trägt. Die erste Portion des abfließenden Wassers, die längere Zeit mit dem Glasheber in Berührung gestanden hat, wird verworfen (Fig. 473).

Ein bedeutender Teil der Leitfähigkeit von gewöhnlichem destilliertem Wasser stammt von der Kohlensäure, welche in fast jedem destillierten Wasser in merklichen Mengen vorkommt. Man erkennt ihre Anwesenheit daran, daß es, mit seinem gleichen Volum klaren Barytwassers versetzt, alsbald eine mehr oder weniger starke Trübung von Baryumcarbonat aufweist. Nach den Angaben von Kohlrausch läßt sich solches Wasser mittels Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft sehr verbessern, jedoch muß man hierbei sehr sorgfältig vorgehen, da zuweilen durch diese Operation das Wasser eher verschlechtert als verbessert wird[1]). Die durchgeleitete Luft muß, wenn möglich, von draußen stammen, da Laboratoriumsluft häufig sehr verunreinigt ist. Sie wird durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure oder festem $KHSO_4$, darauf durch zwei solche mit konzentrierter Natronlauge (oder durch ein etwa meterlanges Natronkalkrohr, das durch eine etwa 10 cm lange Watteschicht abgeschlossen ist), endlich durch eine Waschflasche mit reinem Wasser geleitet. Lange Gummiverbindungen sind zu vermeiden. Das Durchtreten der Luft durch das Leitfähigkeitswasser soll rasch und in kleinen Blasen stattfinden.

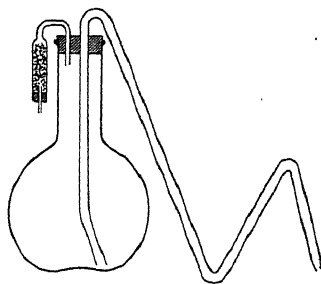



Fig. 473.
Wasserflasche

Ammoniak wird als mögliche Verunreinigung meist weniger in Betracht gezogen als Kohlensäure. Es ist aber in chemischen Laboratorien immer darauf zu prüfen. Mittels Luftdurchleiten kann es nicht entfernt werden; man muß deshalb auch die Aufbewahrungsflaschen davor schützen. Seine Gegenwart ist für Messungen an Säuren viel gefährlicher als die der Kohlensäure.

Ein anderer schädlicher Stoff ist Ammoncarbonat[2]). Welcher Art der verunreinigende Stoff ist, läßt sich folgendermaßen feststellen. Zu dem Wasser

[1]) Bei Versuchen, welche in den gewöhnlichen offenen Gefäßen ausgeführt werden, ist es zwecklos, eine kleinere Leitfähigkeit als $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ anzustreben, da dies der Wert ist, welcher der Sättigung mit CO_2 entspricht. Vgl. Kendall, J. Am. chem. Soc. **38**, 1480, 2460. 1916; **39**, 7. 1917. Siehe auch Wynne-Jones, J. physical Chem. **31**, 1647. 1927.

[2]) Vgl. Wetham u. Paine, Chem. Ztrblt. **1909**, II, 1980.

setzt man sukzessive kleine Mengen hochverdünnter Salzsäure und die Leitfähigkeit. War das Wasser frei von Basen, so steigt die Leitfähigkeit nach Kurve *a* (Fig. 474) an, enthielt es eine Base, so erhält man Kurven wie *b*, je nach deren Stärke. Bei der Gegenprobe auf Säure, die man mit Kali machen kann, werden ähnliche, jedoch quantitativ andere Ergebnisse erhalten werden, weil der Effekt von Konzentration und Beweglichkeit der Ionen abhängt. Man macht am besten beide Versuche, weil bei Säure oder Alkali allein zufällige Kompensation eintreten und die Kurve *a* vortäuschen kann. Erhält man *a* in beiden Versuchen, so war das Wasser rein.

Ein anderes Mittel zur Reinigung des destillierten Wassers hat NERNST[1]) angegeben. Man läßt das Wasser in einer großen Flasche an der Wand teilweise gefrieren, gießt den flüssigen Anteil, welcher die aufgelösten Stoffe enthält, ab und benutzt den aufgetauten Rückstand. Das Verfahren beruht darauf, daß aus verdünnten Lösungen beim Gefrieren sich reines Eis ausscheidet, während die Lösung der fremden Stoffe, deren Gefrierpunkt niedriger liegt, flüssig bleibt.

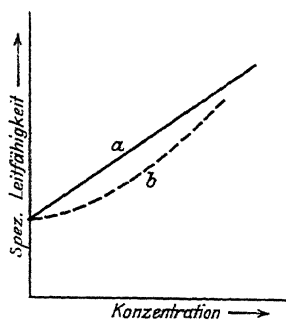



Fig. 474. Wasserprüfung

Wasserkorrektur. Bei der Berechnung der molaren Leitfähigkeit der Stoffe muß, wenn die Stoffe neutrale Salze sind, die Leitfähigkeit des Wassers abgezogen werden. Die Rechnung wird so geführt, daß man die spezifische Leitfähigkeit des Wassers w mit dem Molarvolum φ der fraglichen Lösung in Kubikzentimetern multipliziert und das Produkt von der in gewöhnlicher Weise berechneten molaren Leitfähigkeit abzieht. Bei einem Wasser von mittlerer Güte, dessen spezifische Leitfähigkeit 1×10^{-6} beträgt, würde die Korrektur für eine Lösung von einem Mol in 100 l oder 10^5 cm³ schon 0,2 Einheiten ausmachen, für 0,001 normale Lösung 2 Einheiten. Da die molare Leitfähigkeit der Neutralsalze rund 100 beträgt, so sieht man, daß für Lösungen, die verdünnter als $^1/_{50}$ normal sind, die Korrektur 0,1% überschreitet und daher zu berücksichtigen ist.

Anders liegt die Sache bei Säuren und Basen. Hier addiert sich die Leitfähigkeit der im Wasser gelösten verunreinigenden Stoffe nicht einfach zu der der anderen, sondern es finden unter Umständen (nämlich wenn die Verunreinigung neutralisierend wirkt) auch Verminderungen der Leitfähigkeit statt (s. o.). In solchen Fällen ist es am rationellsten, jede Korrektur

[1]) Z. physikal. Ch. 8, 120. 1891.

bezüglich des Wassers zu unterlassen, wenn es sich um starke Säuren und Basen handelt. Bei schwachen Säuren vom Charakter der Essigsäure tritt auch dann, wenn basische Verunreinigungen vorhanden sind, keine Verminderung der Leitfähigkeit ein. In solchen Fällen mag man die Hälfte der Korrektion anbringen, doch soll man immer, auch bei Salzen, angeben, ob und in welcher Weise man die eigene Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt hat[1]).

Bestimmung der Basizität von Säuren aus der Leitfähigkeit. Mittels einer aus metallischem Natrium hergestellten reinen kohlensäurefreien Natronlauge (s. w. u.) stellt man sich eine $^1/_{32}$-äquivalentnormale Lösung des neutralen Natriumsalzes her, indem man die Säure mit der etwa $^1/_{16}$-normalen Natronlauge unter Zusatz von etwas Phenolphthalein neutralisiert und auf das erforderliche Volum verdünnt.

Hat man mehrere Säuren zu bestimmen oder ist die Säure in Wasser schwer löslich, so verfährt man bequemer folgendermaßen. Man stellt die Natronlauge (mittels Bernsteinsäure oder Kaliumtetraoxalat) auf $^1/_{32}$-normal ein. Von dieser Lösung werden etwa 20 cm³ mit einer Spur Phenolphthalein rot gefärbt und mit der trockenen Säure versetzt, bis die Färbung verschwindet. Man filtriert durch ein kleines Filter, wobei man die ersten Tropfen wegschüttet[2]), und neutralisiert die Lösung, die meist etwas sauer sein wird, durch vorsichtigen Zusatz der Natronlösung; doch darf die Flüssigkeit nicht alkalisch reagieren, eher spurenhaft sauer.

Man bestimmt nun die Leitfähigkeit dieser $^1/_{32}$-äquivalentnormalen Natriumsalzlösung, verdünnt sie, wie S. 623 beschrieben, bis auf das Volum von 1024 l und bestimmt für jede Verdünnung die Leitfähigkeit. Berechnet man die äquivalente Leitfähigkeit für die Verdünnungen 32 l und 1024 l, und bildet den Unterschied Δ dieser Werte, so gibt der Quotient $n = \frac{\Delta}{10}$ die Valenz. Für einbasische Säuren liegt Δ bei 25° um 10, für zweibasische um 20 usw. Die Regel ist bis zu den fünfbasischen Säuren hinauf geprüft und bestätigt worden; sie ist aber insofern nicht scharf, als Δ je nach der Natur und Zusammensetzung der Säure um einige Einheiten um den Wert $10\,n$ schwankt (vgl. oben S. 626).

Bei Salzen sehr schwacher Säuren ist Δ wegen der Hydrolyse (s. w. u.) größer als der Basizität der Säure entspricht.

[1]) Genaue Rechnungen über den Einfluß der Kohlensäure bei Washburn, J. Am. chem. Soc. 40, 116. 1918.

[2]) Von den meisten gelösten Stoffen wird durch Adsorption am Filtrierpapier etwas festgehalten, wodurch die ersten durchlaufenden Tropfen etwas verdünnt werden.

Die Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium kann auf folgende Weise geschehen. Metallisches Natrium wird von seiner Kruste befreit, in eine Platin- oder Silberschale gelegt und unter eine mit Natronkalkrohr versehene Exsikkatorglocke neben Wasser gestellt. Unter diesen Umständen geht das Natrium in einigen Tagen in Natron über, welches in Wasser gelöst wird.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn man ein blankes Stück Natrium (bis 1 cm^3) in eine Platin- oder Silberschale legt und aus einer Pipette (oder besser einem sog. Tropfröhrchen) vorsichtig hinter dem Abzugfenster kohlensäurefreies Wasser auftropfen läßt. Jeder Tropfen muß direkt auf das Metall fallen, damit sich keine größere Menge Wasser ansammeln kann, ferner darf ein neuer Tropfen erst dann auf das Natrium fallen, wenn die heftige Reaktion des vorangegangenen Tropfens abgelaufen ist. Zur besseren Kühlung läßt man die Schale auf Eiswasser schwimmen.

Zur Herstellung größerer Mengen Natronlauge aus metallischem Natrium sind diese Methoden nicht geeignet. Hierzu dient eines der folgenden Verfahren. Durch eine WULFFsche Flasche, die zu drei Vierteln mit kohlensäurefreiem Wasser gefüllt ist, wird ein rascher Strom gereinigten Wasserstoffes durchgeleitet; der zweite Tubus ist hierbei mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Von Zeit zu Zeit lüftet man diesen Stopfen und wirft durch den Tubus ein erbsengroßes blankes Stück Natrium hinein, worauf der Stopfen wieder aufgesetzt wird. Durch Umschütteln verhindert man, daß das Natriumstück an der Glaswand anklebt. Man wartet jedesmal mit dem Einwerfen, bis das vorangegangene Natriumstück sich gelöst hat[1]).

Endlich ist die Bereitung von Natronlauge aus Amalgam zu erwähnen[2]). Man schmilzt Natrium unter Paraffinöl und fügt vorsichtig das dreifache Gewicht Quecksilber allmählich in ganz kleinen Portionen (am bequemsten mittels eines kleinen Löffels) hinzu. Das Paraffinöl mit dem geschmolzenen Amalgam wird in eine Porzellanschale gegossen und hier das Amalgam, während es noch teigig ist, mit einem Glasstab in kleine Stücke von Erbsengröße zerteilt. Nachdem das Amalgam fest geworden ist, wird das Paraffinöl durch wiederholtes Waschen mit (vollkommen flüchtigem, eventuell frisch destilliertem) Petroläther entfernt und durch letzteren ersetzt. Zur Herstellung der Lauge wird kohlensäurefreies Wasser in einem Becherglase mit etwas Petroläther übergossen und die Amalgamstückchen sukzessive unter Umrühren hineingeworfen. Man wartet jedesmal das Aufhören der heftigen Reaktion ab und vertreibt zum Schluß die Petrolätherschicht

[1]) Z. physikal. Ch. 14, 109. 1894.

[2]) Über elektrolytische Herstellung von Amalgam vgl. oben S. 560, Anm. 1.

durch vorsichtiges Erwärmen oder mittels eines Stromes kohlensäurefreier Luft. Da Natriumcarbonat in hochkonzentrierter Lösung von Natron sehr wenig löslich ist, so stelle man eine möglichst konzentrierte Lauge her. Zeigt sich diese durch ausgeschiedenes Carbonat getrübt, so filtriere man sie noch durch einen NEUBAUERschen Platinfiltertiegel[1]).

Hydrolyse. Die Ermittlung der molaren resp. äquivalenten Leitfähigkeit von Salzen schwacher Säuren oder Basen stößt wegen der Hydrolyse auf Schwierigkeiten, da die entstehenden $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen sehr rasch wandern. Ist die schwache Säure resp. Base einwertig, so kann man die Hydrolyse zurückdrängen, ohne die elektrolytische Dissoziation zu beeinflussen, wenn man das nicht dissoziierte Produkt der Hydrolyse im Überschuß zusetzt. Die Leitfähigkeit entspricht dann der des nichthydrolysierten Salzes[2]).

Man kann umgekehrt aus dem Unterschiede der Leitfähigkeit des hydrolysierten und des nicht hydrolysierten Salzes (s. o.) den Grad der Hydrolyse berechnen. Der Grad der Hydrolyse steht in zahlenmäßiger Beziehung zu der Dissoziationskonstante der schwachen Säure resp. Base. Über Ausnahmen vgl. die unten zitierte Monographie von LUNDÉN. Bei sehr schwachen Säuren und Basen ist die Ermittlung der Hydrolyse der einzige Weg, um deren Dissoziationskonstanten zu bestimmen[3]).

Leitfähigkeitsmessungen als analytisches Hilfsmittel. Da die Leitfähigkeit von Lösungen eines einzigen Elektrolyten bei gegebener Temperatur in den weitaus meisten Fällen eine eindeutige Funktion der Konzentration ist, so kann sie zur Ermittlung der letzteren dienen (vgl. S. 362). Bei Vorhandensein von zwei Salzen kann man von Differenzmethoden Gebrauch machen, jedoch wird in diesem Falle wegen der relativ geringen Verschiedenheiten der Ionenbeweglichkeiten keine große Genauigkeit erzielt werden.

Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Salze durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Das fein gepulverte Salz wird eingehend mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen, in das Meßgefäß etwa direkt in ein Leitfähigkeitsgefäß nach Fig. 463 gebracht, mit gutem Wasser von bekanntem Leitvermögen übergossen, einigemal umgeschüttelt und gemessen. Man läßt absitzen, erneuert das Wasser und mißt wieder, bis konstantes Leitvermögen eintritt. Bezeichnet man die gemessene spezifische Leitfähigkeit nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers mit $\varkappa$, die äquivalente Leitfähigkeit des Anions resp. Kations mit Λ_A resp. Λ_K, so ist die Äquivalent-

[1]) Vgl. ABEGG u. MUELLER, Z. physikal. Ch. **57**, 516. 1907.

[2]) BREDIG, Z. physikal. Ch. **13**, 289. 1894.

[3]) Anwendungen siehe bei WINKELBLECH, Z. physikal. Ch. **36**, 546. 1901, wo Hinweise auf frühere Arbeiten von WALKER, ARRHENIUS, BREDIG u. a. Ausführliches bei LUNDÉN (AHRENS Samml. chem. Vorträge, Bd. 14, Heft 1—3. 1908).

konzentration pro Liter $1000\varkappa$ Diese Formel gilt unter der Voraussetzung, daß das Salz vollständig in Ionen zerfallen und nicht hydrolysiert ist. Bei Stoffen, die sich langsam lösen, muß die zur Sättigung erforderliche Zeit experimentell ermittelt werden[1]).

Titration von Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsbestimmung (KOHLRAUSCH). Setzt man zu einer gelösten Base portionsweise eine Säure hinzu, so wird die spezifische Leitfähigkeit zunächst abnehmen, weil das rasch wandernde Hydroxylion durch das langsam wandernde Anion der zugefügten

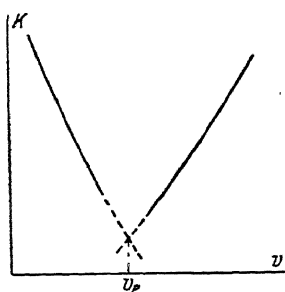
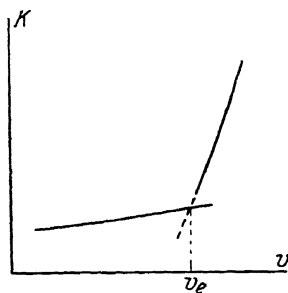



Fig. 475. Fig. 476.

Säure ersetzt wird. Wenn die Base neutralisiert ist, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Säure wieder ein Ansteigen der Leitfähigkeit. Im neutralen Punkt ist die Leitfähigkeit am geringsten.

Man senkt eine Tauchelektrode (Fig. 469) in die eventuell passend mit Wasser versetzte Untersuchungsflüssigkeit (vgl. wegen der Konstanz der Widerstandskapazität die Angaben auf S. 616), rührt dauernd und mißt in der WHEATSTONE-Schaltung die scheinbare Leitfähigkeit $\varkappa$ für jeden Gesamtzusatz v der Titrierlösung. Ohne $\varkappa$ auf Normalwerte umzurechnen, zeichnet man es als Ordinate gegen v als Abszisse auf und erhält Diagramme etwa wie Fig. 475 (HCl + NaOH) oder Fig. 476 ($AgNO_3$ + KCl). Der durch Extrapolation zu findende Schnittpunkt beider Äste hat zur Abszisse den gesuchten Wert v_e von v.

Sind beide Äste streng gerade Linien — was aber kaum vorkommen wird — so sind v und $\varkappa$ einander proportional. Die Genauigkeit hängt zunächst wie bei allen Titrierverfahren von der Schärfe des Umschlages ab, ferner von dem Fehler der Richtungen beider Äste. Dieser Fehler kann

[1]) Über Ausführung, Vorsichtsmaßregeln und Korrektionen vgl. KOHLRAUSCH u. DOLEZALEK, Ber. Berl. Akad. **1901**, 1018; KOHLRAUSCH u. ROSE, Z. physikal. Ch. **12**, 234. 1893; HULETT, daselbst **37**. 385. 1901; BÖTTGER, daselbst **46**, 521. 1904.

bis auf Null fallen oder bis zur vollen Summe der Einzelfehler steigen, d. h., wenn sie einander gleich sind, den doppelten Wert annehmen. Im erwähnten Grenzfalle der Proportionalität darf man annehmen, daß der Richtungskoeffizient $\frac{d\varkappa}{dv}$ in günstigen Fällen auf $\pm$ 0,2% genau festzustellen ist; demnach kann also eine Unsicherheit von 0,4% in v_0 auftreten.

Die Linien werden aber meist gekrümmt sein. Denn das Volumen ändert sich, damit auch die spezifische Leitfähigkeit, und zwar nicht einmal immer diesem umgekehrt proportional, ferner kann die Temperatur sich ein wenig ändern, z. B. durch Rührwärme. Dann wird die Genauigkeit der Extrapolation geringer[1]). Auch chemische Effekte vermögen die Krümmung stark zu beeinflussen, nicht nur am Umschlagspunkt, sondern im Gesamtverlaufe. Das bemerkt man z. B. bei der Titration von schwachen Basen oder Säuren wegen der Hydrolyse oder bei Fällungsreaktionen, wenn das Reaktionsprodukt merklich löslich ist.

Die Störung durch Hydrolyse kann man vermindern, indem man von der gemessenen Leitfähigkeit einen nahezu konstant bleibenden Betrag abzieht, z. B. bei der Bestimmung von Anilin durch Salzsäure den auf das Cl′ entfallenden Teil. Indessen muß dieser berechnet werden, was nur näherungsweise geschehen kann und umständlich ist. Auch für die Volumzunahme kann man korrigieren, genau aber nur, wenn die spezifische Leitfähigkeit vom Volumen linear abhängt, d. h. wenn keine Dissoziationsgradänderungen eintreten, also nicht mehr bei Konzentrationen oberhalb etwa 0,1 normal.

Alle diese Umstände bedeuten Unbequemlichkeiten, für rasche Serienarbeiten wird man also das Verfahren, wie das der elektrometrischen Titration, (vgl. S. 586), nur anwenden, wenn Farbindikatoren nicht brauchbar sind.

Das bequeme Verfahren, die Brückenstellung statt $\varkappa$ aufzutragen, vermeide man, weil dadurch die Geradlinigkeit verloren geht. Dagegen erspart man die Umrechnung in einfacher Weise, wenn man den Brückendraht durch zwei während des Versuches unverändert bleibende Widerstände ersetzt, dafür aber den Vergleichswiderstand variabel macht (Fig. 477). Reicht eine Meßbrücke, deren rechtes Ende dann natürlich freibleibt, nicht aus — man kann aber einen dünnen Draht aufziehen, um ihren Widerstand zu erhöhen, oder, bequemer, die beiden Rheostaten R_3 und R_4 passend stöpseln — so kann die Brücke am linken Ende durch einen Zusatzwider-

[1]) Natürlich kann man auch für jeden Ast eine empirische Formel aufstellen, deren Konstante nach der Fehlerrechnung (vgl. Kap. 1, S. 24) ermitteln und dann den Schnittpunktwert berechnen. Das wird man aber nur für einzelne Fälle besonderer Wichtigkeit tun, nicht bei Serienversuchen.

stand verlängert werden. Dann ist der Gleitwiderstand R_2 aber nicht in Zentimetern, sondern in Ohm zu rechnen oder umgekehrt der Zusatzwiderstand in Zentimetern des Gleitdrahtes, d. h. man muß den Widerstand des Drahtes bestimmen.

Man hat auch versucht, das Telephon durch ein Zeigergalvanometer zu ersetzen. Hierfür gilt dasselbe was oben S. 599 und 606 allgemein über solche Einrichtungen gesagt worden ist[1]).

Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen. Die experimentelle Technik ist dieselbe wie bei wässerigen Lösungen, nur hat man nicht selten mit wesentlich geringeren Werten zu tun, so daß erstens auf die Reinheit des Lösungsmittels — die ohnehin oft noch schwieriger zu sichern ist als die des Wassers — achten muß, zweitens aber die für sehr hohe Widerstände gegebenen Regeln (S. 615) zu berücksichtigen hat[2]).

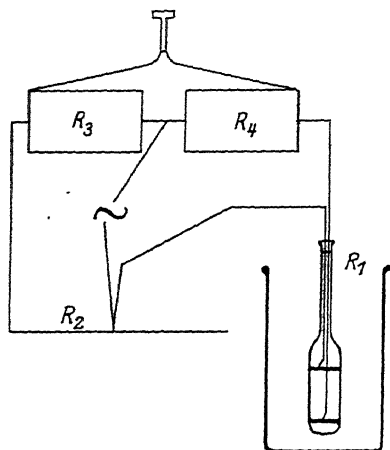



Fig. 477.

Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzen. Bei solchen sind die Leitfähigkeiten meist recht groß, man muß deshalb Gefäße von kleiner Kapazität (S. 610f) und sehr dicke Zuleitungen verwenden[3]). Im übrigen bleibt die Anordnung dieselbe.

Leitfähigkeitsmessung bei hohen Temperaturen und Drucken. Hierfür ist meist Arbeiten in geschlossenem Apparate, eventuell Druckbombe, erforderlich. Die Konstruktion der Bomben folgt im wesentlichen den im Kap. 8 besprochenen Prinzipien, nur kann die Druckleitung wegfallen, wenn

[1]) Einzelheiten über das Verfahren und seine Anwendung auf einzelne Reaktionen bei J. N. KOLTHOFF, Konduktometr. Titration (Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff); G. JANDER u. O. PFUNDT, Die visuelle Leitfähigkeitstitration (Stuttgart, F. Enke).

[2]) Literatur bei WALDEN, Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924.

[3]) Literatur: Außer den in der folgenden Anmerkung u. S. 681, Anm. 2 genannten Arbeiten vgl. R. LORENZ: Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1918; ferner ATEN, Z. physikal. Ch. **66**, 653. 1909; **73**, 578. 1910; **78**, 1. 1912; K. ARNDT, Z. Elektrochem. **12**, 338. 1906; K. ARNDT u. GESSLER, Z. Elektrochem. **14**, 662. 1908; C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. physikal. Ch. **87**, 518. 1914; W. BILTZ u. W. KLEMM, ebenda **110**, 318. 1924; R. LORENZ u. H. T. KALMUS, ebenda **59**, 19. 1907; GOODWIN u. MAILEY, Physic. Rev. **23**, 22. 1906; **27**, 322. 1908; P. WALDEN, H. ULICH u. E. J. BIRR, Z. physikal. Ch. **131**, 1. 1927; E. W. WASHBURN, Bur. Stand. J. Res. **2**, 787. 1929.

man nicht mit äußerem Überdrucke arbeitet, und man hat isolierte Stromzuführungen anzubringen. Das Meßgefäß muß aus Quarz oder Platin bestehen[1]).

Leitfähigkeit fester Elektrolyte. Hierfür hat man früher meist nur rohe Näherungswerte ermitteln können, da man meist mit Gleichstrommethoden arbeitete. Erst in neuerer Zeit wurde die Arbeitsweise für genaue Messungen ausgebildet. Die wesentliche Schwierigkeit liegt in der Herstellung eines völlig widerstandsfreien Kontaktes mit den Elektroden[2]).

Siebzehntes Kapitel

Die Verwendung von Elektronenröhren für physikalisch-chemische Messungen[3])

Die in der Technik der drahtlosen Telegraphie ausgearbeiteten Elektronenröhren sind für folgende Messungen verwendbar:

A) 1. Als Verstärkungsröhren („Elektronenrelais") für schwache Wechselspannungen (z. B. bei Leitfähigkeitsmessungen);
2. Als Verstärkungsröhren für Gleichspannungen (Röhrenvoltmeter);
3. Als Gleichrichterröhren unter gleichzeitiger Verstärkung zur galvanometrischen Messung von Wechselspannungen.

[1]) Vgl. Noyes u. Coolidge, Z. physikal. Ch. 46, 323. 1903. Weitere Literatur bei Walden, Leitvermögen der Lösungen. Leipzig 1924, Akad. Verlagsgesellschaft); F. M. Jaeger, Physikochem. Messungen b. hohen Temperaturen (Groningen 1913); Jaeger u. Kapma, Z. anorg. Ch. 113, 27. 1920; Koerber, Z. physikal. Ch. 67, 212. 1909; Cohen u. Schut, Piezochemie (Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft).

[2]) Vgl. Benrath, Z. physikal. Ch. 64, 693. 1908; 99, 57. 1920; Baedeker, Ann. Physik (4) 22, 758. 1907; 29, 566. 1909; Le Blanc, Z. Elektrochem. 116, 549. 1912; Tubandt, Z. physikal. Ch. 87, 513 u. 543. 1914; Sandonnini, Gazz. 50, 289. 1920. Über Messung fester Nichtelektrolyte (gepreßte Pulver) mit Gleichstrom vgl. etwa E. Ryschkewitsch, Z. Elektrochem. 28, 289, 528. 1922; C. Drucker u. F. Reiff, Helios 28, 568. 1922; K. Sinkinson, Ind. eng. Chem. 20, 862. 1928.

[3]) Es werden nur die Grundlagen der Methode und einige im Praktikum bewährte einfache Schaltungen gegeben. Literatur: H. Barkhausen, „Elektronenröhren". S. Hirzel. Leipzig 1924. H. G. Möller, „Elektronenröhren und ihre Anwendungen" Samml. Vieweg. Bd. 49. F. Scheminzky, Elektronenröhren. Handb. d. biol. Arbeitsmeth., Abt. III, Teil A, Heft 6, Urban & Schwarzenberg 1928. W. Schottky, u. H. Rothe, Physik der Glühelektroden. H. Simon, Herstellung der Glühelektroden. H. Rothe, Technische Elektronenröhren und ihre Verwendung (Handb. der Experimentalphysik XIII,2) Akad. Verlagsgesellschaft 1928. H. Rukop, Technische Anwendung der Glühelektronen. Handb. d. Radiologie Bd. IV, 3, II. Auflage, Akad. Verlagsgesellschaft. Einiges auch in F. Kiebitz, Drahtlose Telegraphie, Handb. d. Physik, Bd. XVII, Verlag Julius Springer.

B) Als Schwingungserzeuger:

1. zur Kapazitätsmessung (Dielektrizitätskonstante bei Frequenzen beliebiger Größe, kleinste Änderungen der D.E.C.; oder kleinste Entfernungsänderungen durch Ausdehnung, Kontraktion);
2. zur bequemen Erzeugung konstanter Tonfrequenzen zur Messung von Wechselstromwiderständen (z. B. der elektrischen Leitfähigkeit);
3. zur Messung von Selbstinduktionen (z. B. Messung von magnetischen Permeabilitäten bei beliebigen Frequenzen).

A.

Kurze Angaben über Bau und Wesen der Röhren und ihre Verstärkungswirkung. Die Röhre (Fig. 478) besteht aus einem sehr gut evakuierten, glühlampenbirnenähnlichen Gefäß, in welches mindestens drei Elektroden

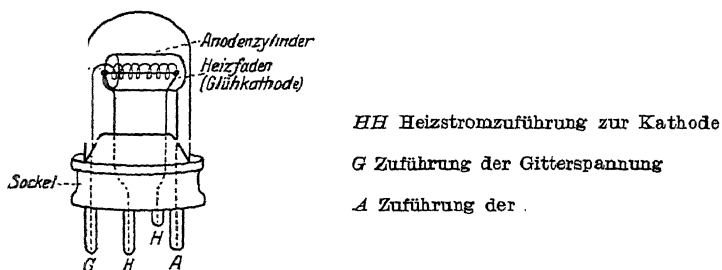



Fig. 478. Dreielektrodenrohr

eingeführt sind: ein Heizfaden (Glühdraht), eine plattenförmige und — meist zwischen beiden — eine gitterförmige Elektrode. Ersterer ist Kathode, die Platte Anode eines geschlossenen elektrischen Kreises, der eine Batterie

Von dem Glühdraht werden Elektronen ausgesandt. Als Glühdraht finden Wolfram- (hohe Glühtemperatur) oder WEHNELT-Kathoden oder mit Thoriumbeschlag versehene Wolframfäden (bei den beiden letzteren niedrige Glühtemperatur) Verwendung. Die Elektronen werden durch eine konstante, von einer Hochspannungselementbatterie oder einer guten Trockenbatterie (gute Isolierung gegen Erde erforderlich) gelieferte Spannung gegen eine als Blech oder besser als Zylinder dem Draht gegenüberstehende Elektrode (Anode) beschleunigt. Es ist sehr gute Isolation zwischen den Elektroden erforderlich[1]). Der Heizstrom muß aus einer guten Batterie entnommen werden, ein kleiner Vorschaltwiderstand gestattet die langsame Spannungs-

sind viele Röhren z. B. für Gleichspannungsverstärkung unbrauchbar. Für höchste Isolation SIEMENS & HALSKE, Röhren mit hochisoliertem Gitter.

änderung der Heizbatterie zu kompensieren (eventuell Verwendung eines NERNSTschen Eisenwiderstandes).

Es fließt also ein Elektronenstrom durch die Röhre, der Anodenstrom J_a von K zu A (Fig. 479) zunächst nicht merklich behindert[1]) durch die im Vakuumstromkreis liegende gitterförmige Elektrode. Erteilt man dieser aber eine Spannung, so wird der Elektronenstrom durch das nun zwischen Gitter und Kathode liegende elektrische Feld beeinflußt. Ist die Ladung des Gitters negativ, so wird der Elektronenstrom gebremst, der Anodenstrom also geschwächt, während eine positive Ladung z. B. (durch Verbindung mit dem positiven Pol einer Batterie — einfache statische Aufladung genügt wegen des Abfließens der Ladung über das Glas nicht dauernd den entgegengesetzten Einfluß, eine Verstärkung des Anodenstroms bewirkt. Den Verlauf der Änderung des Anodenstroms als Funktion der Gitterspannung nennt man die Charakteristik der Röhre (Fig. 480). Diese zeigt, daß bei passend gewählten elektrischen Größen, nämlich Anodenspannung V_a, Heizstromstärke und Gitterspannung V_g, welche für jede Röhre, mindestens aber für jede Röhrentype[2]) durch Aufnahme der Charakteristik festzulegen sind, eine ganz geringfügige Änderung des Gitterpotentials eine sehr große Änderung des Anodenstromes bedingen kann. Hierauf beruhen in erster Linie alle Anwendungen der Röhre als Verstärker.

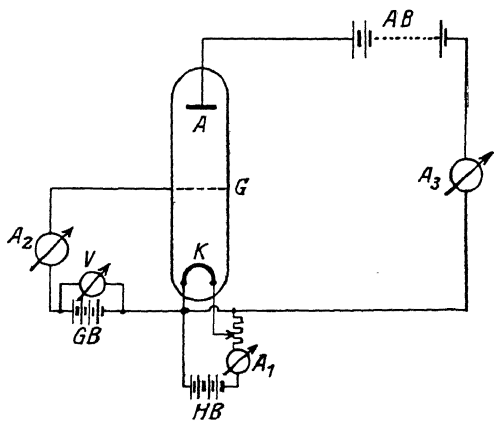



Fig. 479[3]). Schaltung zur Aufnahme der Charakteristik von Elektronenröhren

[1]) Durch die auf die Drähte des Gitters auffallenden Elektronen wird das Gitter negativ aufgeladen. Die Aufladung ist durch die Verbindung des Gitters mit der Kathode über das Glas der Röhre begrenzt und kann eventuell durch einen passenden Widerstand von Gitter zu Kathode (siehe S. 651) noch weiter herabgesetzt werden (Fig. 486: W).

[2]) Bestimmend sind sämtliche geometrische Abmessungen und die Höhe des Vakuums der Röhren.

[3]) In den Schaltungsskizzen sind Batterien stets als gezeichnet. Der lange Strich bedeutet den +Pol der Batterie.

Fig. 480 gibt eine Charakteristik einer Röhre, welche mit einer Schaltung nach Fig. 479 aufgenommen wird; letztere ist nach den Bezeichnungen ohne weiteres verständlich. Man variiert die Größe und das Vorzeichen der Gitterspannung V_g, von negativen zu positiven Werten übergehend, bei konstant gehaltenem Heizstrom und Anodenspannung und mißt mit A_3 den Anodenstrom „Charakteristik". Gleichzeitig liest man an A_2 den Gitterstrom „Gitterkennlinie", ab, welcher bei positivem (und ganz schwach negativem, etwa — 1 Volt) Gitterpotential fließt (dadurch zustande kommend,

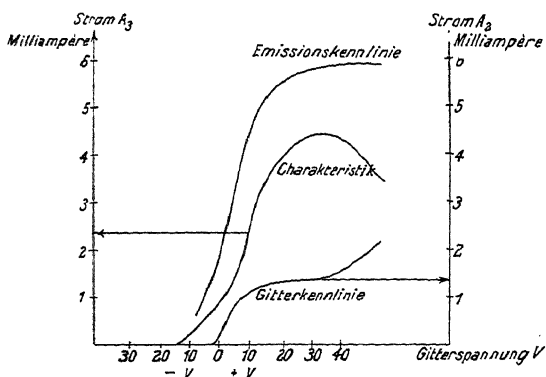



Fig. 480. Strom-Spannungs-Charakteristik eines Dreielektrodenrohres mit Glühkathode und Hochvakuum

daß ein Teil der von K kommenden Elektronen auf die Gitterdrähte auftrifft). Die Summe von „Charakteristik" und „Gitterkennlinie" gibt den gesamten Emissionsstrom, die „Emissionskennlinie" (siehe Fig. 480, Charakteristik bei kleiner Anodenspannung).

Der Emissionsstrom J_e unterhalb der Sättigung ist proportional der $\frac{3}{2}$-Potenz der beschleunigenden Spannung, der „Steuerspannung". Letztere setzt sich zusammen aus der Gitterspannung V_g und einem Teil der Anodenspannung, welche durch den Durchschnitt D des Gitters gegeben ist: $J_e = c(V_g + DV_a)^{\frac{3}{2}}$. Technisch festgesetzte Größe von J_e pro 1 Watt Heizleistung: Wolframdrähte 2—5 Milliampere, für thorierte Fäden 20—40 Milliampere.

Die Form der Charakteristik hängt wesentlich von der Höhe der Anodenspannung ab. Die Verstärkerwirkung ist um so größer, je steiler der Verlauf der Charakteristik ist: „Steilheit der Röhre"

Widerstandsmessung von Elektrolyten mit Röhrenverstärker. Fig. 481 bis 484.) Die Angaben zur Ausführung dieser schon mehrfach angewandten Methode[1]) werden nach R. Lorenz und H. Klauer gegeben.

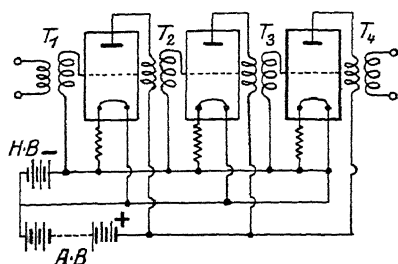



Fig. 481[2]). Dreiröhrenverstärker mit Transformatorenkopplung der Stufen (T_2, T_3); T_1 Eingangs-Transformator, T_2 Ausgangs-Transformator

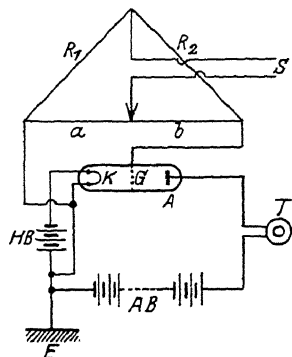



Fig. 482. Wheatstonesche Brücke mit Röhren und Telephon-Brückengalvanometer

Der Verstärker — in der in der drahtlosen Telegraphie üblichen Bauart mit Zwischentransformatoren (Fig. 481) oder Widerständen (s. u. Fig. 485) — wird in einer normalen Wheatstoneschen Brücke an Stelle des Telephons gelegt

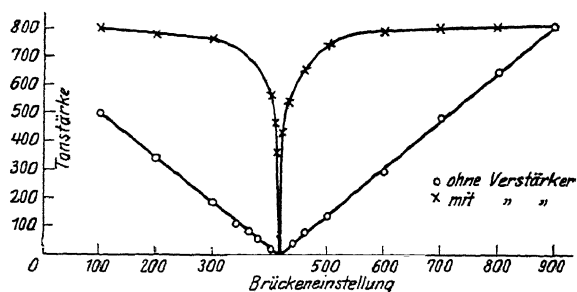



Fig. 483.
Form der Lautstärkekurve bei Schaltung nach 482

(Fig. 482). Es ist empfohlen, den einen Pol der Anodenbatterie zu erden. Die spezielle Wirksamkeit des Elektronenröhrenverstärkers macht aus dem breiten Minimum bei Abgleichung der Brücke ein äußerst scharfes Minimum, so scharf, daß es bei Verschiebung des Brückendrahtes leicht überhört werden kann (Fig. 483): denn die Verstärkung wächst mit abnehmender Lautstärke, und erreicht mit zunehmender Lautstärke einen von der Größe derselben ziem-

[1]) Vgl. Hall u. Adams, J. Am. chem. Soc. 41, 1515, 1919 vgl. auch S. 602.

[2]) Gewöhnlich sitzt am Gitter der letzten Röhre noch eine kleine Gitterspannung.

lich unabhängigen Verstärkungswert. Man wird deshalb zuerst „unverstärkt“ eine rohe Festlegung des Minimums vornehmen und dann „verstärkt“ seine Lage genau bestimmen. Fig. 483 gibt die Lautstärkeabhängigkeit von der Brückenabgleichung a) unverstärkt, b) verstärkt. Besondere Sorgfalt ist zur Abgleichung der verschiedenen Brückenzweige auf gleiche Selbstinduktion und Kapazität erforderlich: ist diese nicht erreicht, so ist zwar ebenfalls ein Minimum der Lautstärke vorhanden, doch bleibt bei demselben noch eine große absolute Lautstärke zurück (Fig. 484). Da die Abgleichung von Selbstinduktionen Schwierigkeiten macht, sind selbstinduktionsfreie Spulen zu verwenden. Die Kapazitätsausgleichung gelingt mit geeignetem feinvariablen Kondensator leicht[1]).

Fig. 484.
Form der Lautstärkenkurve bei nicht absolutem Minimum

Mit blanken Elektroden läßt sich jedoch eine vollständige Auskompensierung der Polarisationskapazität nicht erreichen; es genügt aber bei Platinelektroden $2 \times 1{,}5\ \text{cm}^2$ in 2,5 cm Abstand eine sehr schwache Platinierung, die kaum noch mit freiem Auge erkennbar ist, so vollständig, daß die scharfe Einstellung des Minimums möglich ist.

Im folgenden wird noch eine leicht herstellbare Verstärkerschaltung gegeben (statt Zwischentransformatoren der Fig. 481 „Widerstands“verstärker).

In Fig. 485 ist die Schaltung gegeben; die Maße für die einzelnen Größen, welche sich ihre bewährt haben, werden im folgenden einzeln angegeben:

Kapazitäten:	Widerstände:
$C_1 = 0{,}01\ \mu\text{F}$	$W_1 = 3\,000\,000\ \Omega$
$C_2 = 0{,}005\ \mu\text{F}$	$W_2 = 1\ \text{Meg}\ \Omega$
$C_3 = 0{,}005\ \mu\text{F}$	$W_3 = 2{,}5\ \text{Meg}\ \Omega$
	$W_4 = 1\ \text{Meg}\ \Omega$
	$W_5 = 2{,}5\ \text{Meg}\ \Omega$

Tr = Transformator, Übersetzungsverhältnis 1:5
Röhren: *I.* RE 054
II. und *III.* RE 134

[1]) Eine ganz einfache Ausführung nach Angaben von A. Magnus siehe u. Klauer, Z. angew. Ch. 136, 133. 1924.

$G\,V_{2,3} = -9$ Volt
$G\,V_1 \;\; = -3$ Volt
A B Anodenbatterie: 200 Volt,

ebenso die Röhrentypen, welche dazu benützt wurden. Es empfiehlt sich, vor jeden Glühfaden, wie auch in der Figur gezeichnet, einen kleinen regulierbaren Vorschaltwiderstand von einigen Ohm zu legen.

Der Verstärker zeigt gern infolge Selbsterregung ein Eigentönen; dasselbe hört sofort auf, wenn man die gegenseitige Kopplung der Röhren dadurch vermeidet, daß man jede Röhre mit einem Zinkblechmantel umgibt. Häufig genügt es auch, die 1. Röhre mit Zinkblech gegen die anderen abzuschirmen.

Gleichrichtung schwacher Wechselströme zur galvanometrischen Messung derselben. (Fig. 486.) Benutzt wird eine gut evakuierte Verstärkerröhre

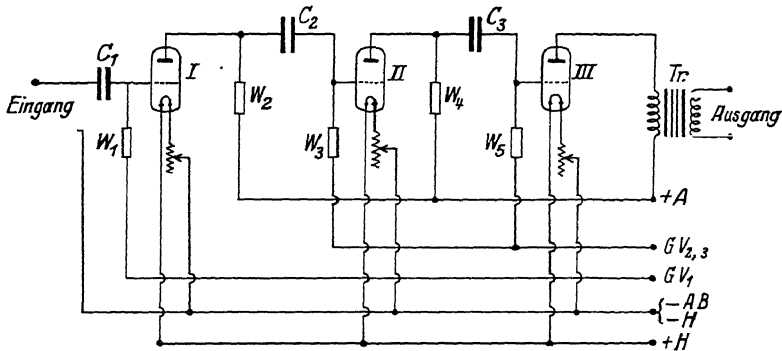



Fig. 485. Dreiröhrenverstärker mit Widerstandskopplung der Stufen (W_2, W_4)

mit sehr gut isolierten Elektroden. Der Wechselstrom (eventuell auch schon durch einen Verstärker verstärkt, welcher dann einen Ausgangstransformator [T_4 in Fig. 481] haben muß) wird bei $\sim$ zugeführt, und fließt einerseits direkt zum Glühdraht der Röhre, andererseits über einen Blockkondensator *C* zum Gitter der Röhre. Parallel wird ein großer Widerstand *W* gelegt oder eine kleine Gittervorspannung. *A B* ist die gut gegen Erde isolierte Anodenbatterie und *C* ein Kompensationskreis, in welchem das Spiegelgalvanometer *G* (mit großem inneren Widerstand) liegt. Durch *CB* und den Widerstand *R* (großer Stöpselrheostat) wird zunächst der Anodenstrom kompensiert, so daß das Galvanometer seine Nullage (oder ungefähr diese) einnimmt. Ein jetzt ankommender Wechselstrom wird (unter gleichzeitiger Verstärkung) durch die Röhre gleichgerichtet, der Gleichstrom überlagert sich über den kompensierten Anodenstrom, das Galvanometer schlägt seiner Stärke ent-

sprechend aus. Wichtig ist vollständige Temperaturkonstanz der Röhre (Einhüllen derselben.) Die Kompensation des Anodenstroms ändert sich anfangs (Röhre vor Beginn der Messung längere Zeit brennen lassen), ein langsames Wandern des Galvanometers stört im allgemeinen nicht (Mittelnehmen der Ausschläge); mit guter Anordnung kann man Galvanometerempfindlichkeiten von 10^{-9} Ampere leicht verwenden, oft genügen statt Spiegelgalvanometer auch schon Zeigergalvanometer der Empfindlichkeit $\sim 10^{-7}$ (HARTMANN & BRAUN, SIEMENS-HALSKE).

Kennt man die Charakteristik der Röhre, so ergibt der Galvanometerausschlag unmittelbar ein Maß für die kleine am Gitter angelegte Wechselspannung. Die Röhre mit dem Galvanometer dient also dann als gleichrichtendes Voltmeter für kleine Wechselspannungen

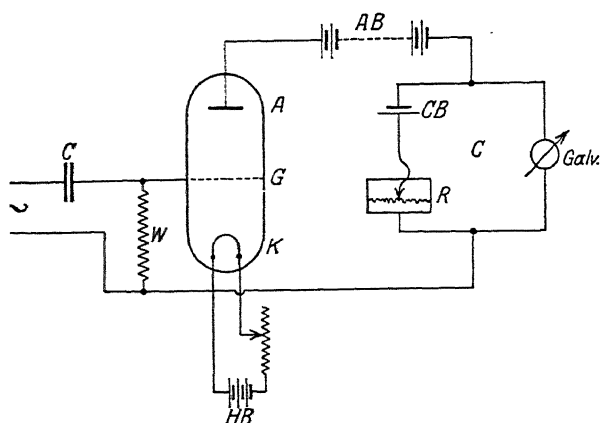



Fig. 486. Wechselspannungsgleichrichtung zur galvanometrischen Messung

Meßbereich 100 Volt bis $< 10^{-3}$ Volt.

Gleichstromverstärkung (Röhrenvoltmeter). (Fig. 487, 488.) Zur Verstärkung und galvanometrischen Messung sehr schwacher Ionisations- oder Elektronenströme (Ionisationskammer, Photozellen) dient die Anordnung der Fig. 487[1]).

Es wird empfohlen, den Widerstand in der Heizbatterieleitung in zwei symmetrisch liegende Teile $W_1 W_2$ zu teilen. Die günstigste — niedrige! — Glühtemperatur ist auszuprobieren. Die Anodenspannung soll nicht zu hoch sein.

In der Figur ist Z eine lichtelektrische Zelle (vgl. Optik). Die Kathode der Zelle ist der lichtelektrische Belag, sie ist mit einer Batterie ZB, die für hohe lichtelektrische Empfindlichkeit variabel sein muß (am besten durch Zusatz eine „Potentiometers“ P, Fig. 488), verbunden. Die Anode wird

[1]) H. ROSENBERG, „Naturwissenschaften“. 1921. Heft 19 u. 20 und K. W. HAUSSER R. JAEGER u. W. VAHLE, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern. 2. 325—330. 1922. H. DU PREL, Ann. Physik 70, 199, 1923 (Plattenröhren); ferner bes. M. SCHEIN, Ann. Physik 85, 257, 1928.

direkt zum Gitter geführt. Die Methode verlangt für hohe Verstärkungszahlen eine sehr gute Isolation des Gitters.

Denn die für die Verstärkung maßgebliche „Steuerspannung" (s. S. 646) ist, abgesehen von dem Anodendurchgriff, gegeben durch den Spannungsabfall im Photozellenkreis von G bis K, also das Produkt von dem Photozellenstrom J_z mal dem Widerstand zwischen Zelle Z oder (Gitter G) und Kathode W_g, mit anderen Worten dem Isolationswiderstand W_g des Gitters und dem ihm parallel liegenden Widerstand zwischen Gitter und Kathode, dem sogenannten „Gitterwiderstand". Die Röhre liegt also wie ein Volt-

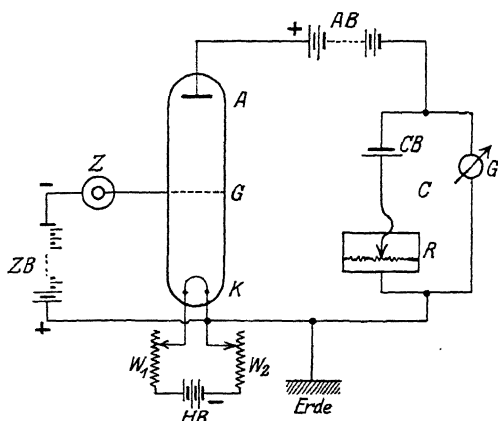



Fig. 487. Gleichstromverstärkungs-Schaltung

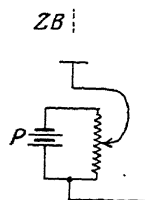



Fig 488. Potentiometerschaltung im Photozellenkreis bei Gleichstromverstärkung des Photostromes

meter am Widerstand ZK des Photozellenkreises, auf dessen Größe die ganze Verstärkung beruht. Man erkennt nicht nur, daß der Isolatorwiderstand sehr hoch sein muß, sondern daß man auch solche Betriebsbedingungen der Röhre wählen muß (Rosenberg l. c.), unter denen der Gitterstrom so klein, also der Gitterwiderstand so groß als nur möglich ist (kleine Anodenspannung, niedere Glühtemperatur, negative Gittervorspannung).

Bezüglich des Kompensationskreises und anderer Angaben siehe vorstehenden Abschnitt (Gleichrichtung schwacher Wechselströme).

Siemens-Halske liefert fertige Verstärkeranordnungen für Gleichströme, z. B. zu Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen.

B.

Die Röhre als Schwingungserzeuger zur Messung von Kapazitäten und Selbstinduktionen findet Anwendung zur Untersuchung folgender physikalisch-chemischer Probleme: absolute oder relative Messung der Dielek-

trizitätskonstanten von gasförmigen, flüssigen und festen Körpern, von Lösungen und Gemischen; Änderung der D.E.C. durch Beeinflussung des Mediums (Temperatur, Druck, Belichtung, elektrische Felder); Prüfung der CLAUSIUS-MOSSOTTIschen Formel; Nachweis des Dipolcharakters der Moleküle der Substanz; Untersuchung der elektrischen Dispersion und Absorption der Substanz; Messung von magnetischen Suszeptibilitäten.

Die wesentlichsten Vorteile der Schwingungserzeugung durch Elektronenröhren sind die folgenden:

1. Die Methode liefert eine ungedämpfte sinusförmige Welle, also einen gut definierten und in sich gleichmäßigen Wechselstrom.

2. Es sind alle Frequenzen von tiefster Hörbarkeitsfrequenz an aufwärts bis zu etwa 10^8 leicht, mit besonderen Anordnungen bis zu 10^{10} Schwingungen per Sekunde herstellbar.

3. Die Variation der Frequenz gibt die Möglichkeit, die Gebiete anomaler Dispersion für den elektrischen Berechnungsexponenten, die für die physikochemische Theorie der Moleküle grundlegend ist, von Punkt zu Punkt zu untersuchen.

4. Die Verwendung hoher Frequenzen bietet für manche Messungen Vorteile:

a) Man kann eine Flüssigkeitszelle in einem Sinusstromkreis auffassen als eine Kapazität mit OHMschem Widerstand in Serie. Durch die Polarisation steigt der Widerstand ω auf $\omega^1 = \omega + \delta\omega$, die Kapazität der Zelle auf $C^1 = C\left(1 + \frac{1}{\nu^2 C C_p \omega^2}\right)$. Die Polarisationskapazität C_p hängt von der Frequenz der Schwingungen ν ab, ω ist der spezifische Widerstand. Je größer ν, desto kleiner wird das Zusatzglied, also desto mehr $C^1 \approx C$.

b) Das Verhältnis Verschiebungsstrom: Leitungsstrom wächst mit der Frequenz ν; je größer diese, desto mehr eliminiert sich automatisch die Leitfähigkeit.

5. Die Empfindlichkeit der Methode ist bezüglich des Nachweises sehr kleiner Änderungen der D.E.C. eine außerordentlich hohe (s. u.).

Schwingungskreis. Als Schwingungsgenerator für Schwingungen beliebiger Frequenz wird die Röhre mit einem „Schwingungskreis" verbunden. Hierunter versteht man einen aus Spule und Kondensator bestehenden elektrischen Stromkreis. Erzeugt man in diesem einen Induktionsstoß, so entsteht in ihm eine Schwingung, welche je nach dem Widerstand des Kreises mehr oder weniger schnell abnimmt. Die Frequenz dieser Schwingung ist nur durch die beiden elektrischen Größen, Selbstinduktion der Spule und

Kapazität des Kondensators, gegeben entsprechend der Formel

Frequenz $\nu = \frac{c}{2\pi\sqrt{LC}}$ Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu = \frac{c}{\sqrt{LC}}$

Schwingungsdauer $\tau = \frac{2\pi}{c}\sqrt{LC}$ Wellenlänge λ

Frequenz und Wellenlänge hängen zusammen gemäß

wobei c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen ist (3×10^{10} cm pro Sekunde).

Die Wellenlänge erhält man in Zentimeter, wenn Selbstinduktion L und Kapazität C in Zentimetern gemessen werden. Mit HENRY und FARAD sind die Formeln für λ und τ mit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm $\cdot$ sec^{-1} zu multiplizieren, die für ν und ω durch c zu dividieren. Die Umrechnung erfolgt gemäß:

Selbstinduktion	Kapazität
1 Henry = 10^9 cm	1 Farad = 9×10^{11} cm
1 Millihenry = 10^6 cm	1 Mikrofarad = 9×10^5 cm
1 cm = 10^{-6} Millihenry	1 cm = $\frac{1}{9} \times 10^{-5}$Mikrofarad.

Die Kapazität eines Plattenkondensators, welcher aus n Metallplatten, abwechselnd mit dielektrischen Schichten besteht, berechnet sich zu $C = \frac{\varepsilon \times F \times (n-1)}{4\pi d}$, worin F die Fläche einer Belegung, ε die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums, und d seine Dicke bedeutet. F in Quadratzentimeter und d in Zentimeter gemessen, ergibt C in Zentimeter.

Drehkondensatoren der üblichen Handelsausführung haben 100 bis 2000 cm Kapazität, variabel zwischen diesem Maximalwert und fast Null (Bezugsquelle alle Firmen der drahtlosen Telegraphie). Durch Füllung mit Paraffinöl oder Transformatoröl von der Dielektrizitätskonstante ε wird jeder Kapazitätswert εmal größer.

Feste Kondensatoren mit verlustfreiem, besonders gutem Glas als Dielektrikum liefern SCHOTT u. GEN., Jena, als „Minos-Kondensatoren" (Größe 100 bis zu 10000 cm und mehr im Handel).

Posttelephonkondensatoren (Blockkondensatoren) (für Spannungen $<$ 200 Volt) sind käuflich in der Größenordnung von 0,5, 1, 2 Mikrofarad.

Die Selbstinduktion einer Spule der Länge l und des Radius r, bestehend aus N Windungen, berechnet sich in Zentimetern aus

Ist die Länge der Spule l sehr groß gegenüber ihrem Halbmesser r, so ist $L = l \cdot \Delta^2$, wo Δ die Länge des Drahtes ist, welcher auf einen Zentimeter der Spule aufgewickelt ist. Meist genügt baumwollisolierter Kupferdraht von 0,5 mm Durchmesser, auf Papp- oder Glasrohr gewickelt.

Prinzipielle Schaltung für die Schwingungserzeugung mit der Röhre („Sender"[1]). (Fig. 489.) LC_vL_k ist ein solcher Schwingungskreis, welcher in dem Anodenstromkreis einer Röhre eingeschaltet ist. Das Gitter der Röhre ist über eine Selbstinduktion L_R mit der Kathode verbunden, die Selbstinduktion L_R ist variabel magnetisch gekoppelt mit der Induktions-

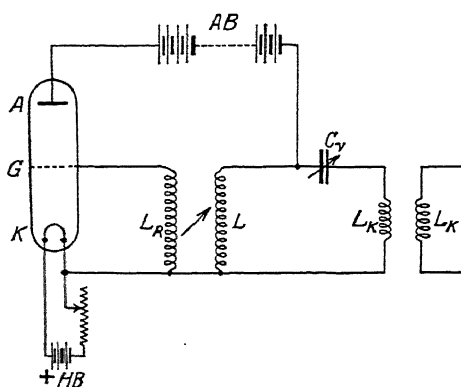



Fig. 489.
Röhre mit Schwingungskreis als Generator; induktive Kopplung (L_RL) mit der Röhre, L_K Kopplung zum Meßkreis

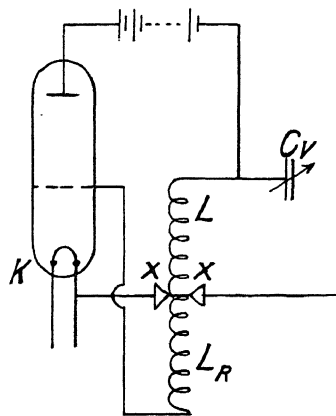



Fig. 490.
Spannungsteilerschaltung zur Schwingungserregung

spule L des Schwingungskreises. Eine Änderung der Koppelung, mit der eine mehr oder weniger große Änderung der Wellenlänge der erzeugten Schwingung einhergeht, erreicht man:

1. durch Abstandsänderung der beiden Spulen L und L_R;

2. durch Neigung der Spulenachsen gegeneinander (Drehvariometer);

3. durch Schaltung Fig. 490 (an Stelle des linken Teils von Fig. 489), wobei die variablen Kontakte x an der durchgewickelten Spule L_R verschoben werden.

LL_R wird in der Art eines Schieberheostaten gebaut, mit Kupferdrahtwindungen. Diese Anordnung ist besonders bequem zur Einstellung von Schwingungen. — Stromänderungen werden im Schwingungskreis Span-

[1]) Im folgenden sind für die Anodenbatterie und die Heizbatterie stets solche Spannungen zu wählen, welche die Lieferfirma der Röhren als normal angibt. Geringe (etwa $1^1/_2$fach) Überschreitungen der Anodenspannung sind erlaubt, manchmal erforderlich.

nungsschwankungen an den Enden der Spule L_R, also am Gitter bewirken, welche ihrerseits Änderungen der Anodenstromstärke hervorrufen. Diese Änderungen des Anodenstromes erzeugen aber wieder Stromschwankungen in der Schwingungskreisspule, worauf sich das Spiel von neuem wiederholt, d. h. es entsteht eine dauernde Schwingung. Der primäre Anstoß des Schwingungskreises erfolgt durch die Einschaltung des Anodenstromes. Das Tempo oder die Frequenz der Übertragung über L_R, das Gitter, den Elektronenstrom auf den Schwingungskreis zurück, den man mit Rückkopplung bezeichnet, ist gegeben durch die Eigenschwingungsdauer oder Eigenperiode des Schwingungskreises. Es entsteht also eine ungedämpfte kontinuierliche Schwingung in LC_v, welche über die Koppelungsspulen $L_K L_K$ auf irgendein elektrisches System übertragen werden kann.

Fig. 491. Dreipunktschaltung zur Schwingungserregung

Sehr einfach und bewährt ist die sogenannte „Dreipunktschaltung" (Fig. 491). Die Anzapfung von der Selbstinduktionsspule muß sehr exakt in der Mitte der Spule liegen, deren beiden Hälften genau gleiche Selbstinduktion und Kapazität haben müssen. Die Heizbatterie kann so geschaltet werden, daß das Gitter über den großen Widerstand W an ihrem positiven oder negativen Pol liegt.

Intensive Schwingungen erreicht man leicht mit kleinen (einige Watt Leistung) „Senderöhren" der drahtlosen Telegraphie (Lieferfirma vor allem TELEFUNKEN, Berlin). Meist genügen aber auch gute Verstärkerröhren. Den Nachweis, ob eine Röhre schwingt, d. h. ob eine Schwingung im Kreise LC vorhanden ist, führt man z. B. mit einer Neonröhre oder mit einem kleinen Glühlämpchen, welches an beiden Enden einer Spule aus einigen Windungen gelegt ist, die man in die Nähe von L bringt. Bequem ist ein „Wellenmesser", welcher auch die Größe der Wellenlänge angibt (TELEFUNKEN-Berlin, HUTH-Berlin, Dr. SEIBT-Berlin und viele andere Firmen). Schwingungen sehr kleiner Energie weist man mit einem Hitzdrahtwattmeter nach, welches statt des Glühlämpchens an die Prüfspule angeschlossen wird; ferner durch induktive Koppelung eines Empfängers (siehe folgenden Abschnitt) mit dem Sender (siehe auch weiter unten „Schwebungsmethode").

Prinzipielle Schaltung für den Schwingungsnachweis mit der Röhre („Empfänger", Audion). (Fig. 492.) In den Anodenstromkreis wird ein Telephon geschaltet (hochohmiges Telephon). Das Gitter der Röhre ist mit einem

Kondensator (es genügt ein kleiner Glimmerkondensator der Größenordnung 1000 cm, sog. „Blockkondensator") verbunden, dessen mit dem Gitter verbundene Belegung sich negativ auflädt durch die von K auftreffenden Elektronen. Durch die induktive Koppelung L wird die Schwingung dem Gitter zugeführt, indem die mit dem Gitter direkt verbundene Belegung sich durch Influenz abwechselnd positiv oder negativ auflädt, also den Elektronenstrom (Anodenstrom) — in ganz gleicher Weise wie oben — abwechselnd schwächt und verstärkt. Die Schwankungen des Anodenstroms setzen, wenn sie nicht zu hohe Frequenz haben, die Telephonmembran in Bewegung. Der sehr große Widerstand W (Million Ω oder mehr) sorgt dafür, daß die dem Gitter zugeführte Aufladung sich über W ausgleicht. Als Widerstand verwendet man „Silitstäbe" (oder für schnelle Versuche Streichhölzchen, Bleistiftstriche auf Mattglas). Bezüglich des Nachweises hoher Frequenzen siehe unter „Schwebungsmethode".

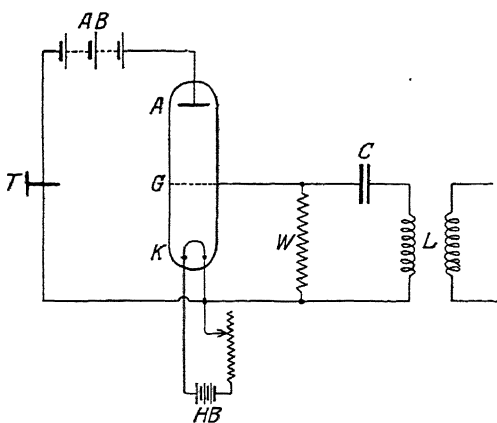



Fig. 492. Grundform der Audionschaltung (Röhre als Detektor)

Messung von Änderungen einer Kapazität oder Selbstinduktion. Die Messung kann n allen Fällen nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden: Schwebungsmethoden (I) und Resonanzmethoden (II). I. Methode: Man bestimmt die Änderung der Wellenlänge des Schwingungskreises, welche durch Einbringung der zu untersuchenden Substanz in den Kondensator (bzw. bei magnetischen Messungen in die Selbstinduktion) auftritt, durch Vergleich mit einem zweiten Schwingungskreis meßbar variabler Wellenlänge („Wellenmesser") oder konstant gehaltener Wellenlänge nach der „Schwebungsmethode". Im ersten Fall erhält man aus der Bestimmung der ursprünglichen Wellenlänge des Meßkreises (vgl. S. 653) $\lambda_0 = 2\pi\sqrt{L_0 C_0}$ und der geänderten Wellenlänge $\lambda_1 = 2\pi\sqrt{L_1 C_1}$, bei Konstanthaltung einer der beiden Größen L (Selbstinduktion) oder C (Kapazität) die Ä derung der anderen. Die zweite, wesentlich empfindlichere „Schwebungsmethode" beruht auf folgender Erscheinung: Werden zwei Schwingungskreise gleicher Hochfrequenz mit einem gewöhnlichen Niederfrequenztelephon gekoppelt, so tritt in diesem ein Ton nicht auf. Wird dagegen der eine Schwingungskreis durch Änderung seiner Wellenlänge ein wenig verstimmt, so entsteht im Telephon ein Ton,

dessen Frequenz gleich der Differenz der Frequenzen der beiden Schwingungskreise ist: das Telephon spricht auf die Schwebungen der beiden hochfrequenten Schwingungen, welche einen Wechselstrom niederer Frequenz darstellen, an.

Fig. 493.
Zustandekommen der Telephonfrequenz im Detektorkreis bei Schwingungsnachweis mit der Überlagerungsmethode

Schwebungsmethode. Das Prinzip des Schwebungsempfangs ergibt sich aus folgenden schematischen Figuren: Fig. 493a stelle eine Hochfrequenz dar, welche zu hoch ist, als daß das Telephon auf sie ansprechen kann. Die Schwingungszahl pro Sekunde sei n_1. 493b ist eine andere Frequenz der etwas anderen Schwingungszahl n_2. Wirken beide auf einen Telephonkreis (siehe Fig. 494), so werden in diesem Schwingungen durch die Interferenz der beiden Schwingungen auftreten (Fig. 493c). Dieser Wechselstrom der niederen Frequenz $n_1 - n_2$ wird im Detektor gleichgerichtet (Fig. 493d) und erzeugt die jetzt im Telephon hörbaren gemittelten Stromstöße (Fig. 493e).

Prinzipielle Schaltung (Fig. 494): Die beiden Schwingungskreise I und II werden von den beiden Röhren $R_1 R_2$ getrennt erregt, so daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen. Beide sind durch die Spulen S_1 und S_2 mit dem Telephon gekoppelt, welches auf die durch den Detektor D gleichgerichtete Schwebungsfrequenz anspricht. Je größer die Frequenzdifferenz zwischen I und II ist, desto höher ist der Schwebungston. Ist I der Meßkreis, so wird die durch Einbringung der zu untersuchenden Substanz in dem Kondensator hervorgerufene Schwebung rückgängig gemacht entweder durch Variation der geeichten Kapazität im Schwingungskreis II

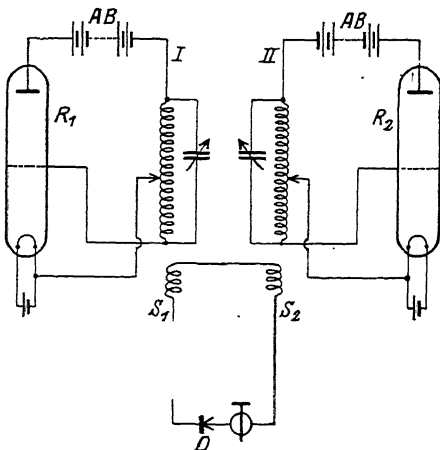



Fig. 494. Schwebungsmethode zum Nachweis von Schwingungen mit 2 Schwingungskreisen und Detektorempfang

oder unter Konstanthaltung der Frequenz in II durch Änderung der Kapazität eines zweiten zum Meßkondensator C_M in I so parallel geschalteten, geeichten variablen Kondensators C_v (Fig. 495), daß sowohl eine Vergrößerung wie eine Verkleinerung des Meßkondensators durch die Untersuchungssubstanz kompensiert werden kann. Man muß streng darauf achten, daß keine direkte Koppelung zwischen I und II vorhanden ist, da sonst die „Mitnahmeerscheinung“ große Fehler bringen kann. Darunter versteht man die gegenseitige Steuerung zweier Sender nahezu gleicher Frequenz. Eine Verstimmung des Senders II gegen I führt dann nicht zu Schwebungen; vielmehr stellen sich beide auf die gleiche mittlere Wellenlänge ein, so daß eine tatsächlich vorhandene λ-Änderung in II nicht wahrgenommen wird.

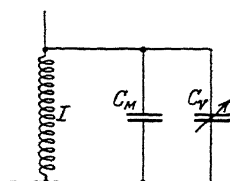
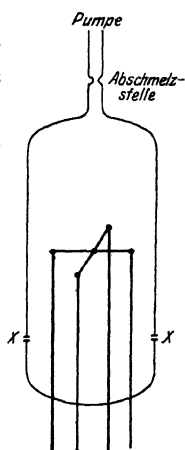



Fig. 495. Variablen (C_v) und Meß-Kondensator (C_M) im Schwingungskreis, Parallelschaltung

Als typische Anordnung sei die von J. HERWEG (Näh. s. Verh. Dtsch. Phys. Ges. **21**, 572. 1919) erwähnt.

Resonanzmethode (II. Methode): Thermoelement zum Schwingungsnachweis. Eine andere Methode des Schwingungsnachweises besteht in der Messung mit dem Thermoelement. Auch gute Kristalldetektoren sind zu Messungen brauchbar; ihre Empfindlichkeit ist wesentlich größer als die des Thermoelementes, die zeitliche Konstanz allerdings meistens nicht sehr groß; auch ist der Detektor-Gleichstrom keine einfache Funktion der Schwingungsamplitude. Man koppelt mit dem Schwingungskreis, in welchem der Meßkondensator sich befindet, einen sog. aperiodischen Kreis, welcher aus einigen Windungen Kupferdraht besteht, welche über das Thermoelement geschlossen sind.

Fig. 496 Thermokreuz

Die Herstellung des Thermoelements (vgl. auch S. 487) kann leicht selbst ausgeführt werden. Vorteilhaft ist die Anordnung von BRANDES. In einem Glasrohr Fig. 496 (nach Art der Glühlampensockel etwa hergestellt) sind vier Platindrähte eingeschmolzen, deren zwei mit einem Eisendraht verbunden werden; die beiden anderen verbindet man mit einem Konstantandraht derart, daß dieser in einer festen Schlinge um den Eisendraht geknotet ist. Andere Kombinationen sind Silber-Wismut, Konstantan-Manganin. Man verwende möglichst dünne Drähte (Haardrähte, Durchmesser 0,05 mm oder weniger). Sodann wird das Gefäß bei xx zugeschmolzen (eventuell verwendet man hier einen Schliff), evakuiert und an der Pumpe abgeschmolzen. Mit wenig Übung ist das Element selbst herstellbar.

Empfehlenswert ist auch ein Bolometer („Baretter") oder eine „integrierende Thermosäule" (W. GERLACH, Physikal. Z. **13**, 589. 1912).

Die Meßmethode besteht darin, die Resonanzkurve aufzunehmen. Der Strom im aperiodischen Kreis ist am größten, wenn im Meßkreis (siehe Fig. 497) maximaler Strom fließt: wenn die Wellenlänge der Meß-

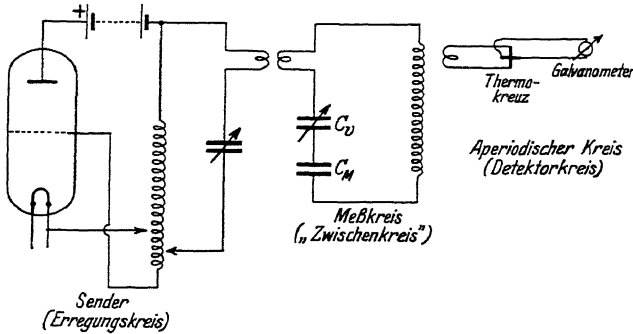



Fig. 497. Schaltung zur Resonanzmethode

kreisschwingung gleich („in Resonanz") ist mit der Schwingung des Senders. Durch kleine Veränderungen des variablen Kondensators erhält man eine Resonanzkurve (Fig. 498). C_v ist ein geeichter Kondensator. Einbringung des zu untersuchenden Dielektrikums mit der D.E.C. ε in C_M ändert dessen Kapazität, die Änderung wird durch die C_v-Variation rückgängig gemacht, d. h. C_v solange variiert, bis wieder Resonanzlage erreicht ist; dann ist $C_v' + C_M = C_v'' + \varepsilon C_M$, also $\Delta C_v = (\varepsilon - 1)\, C_M$.

Bei sehr kleinen Änderungen mißt man empfindlicher im Gebiet des steilsten Anstiegs der Resonanzkurve. Schwierigkeiten durch die zeitliche Inkonstanz der Energie der Schwingungskreise vermeidet man durch folgende Differentialschaltung (W. GERLACH[1].)

Fig. 498. Resonanzkurven

Zwei Thermokreuze, deren eines mit dem Meßkreis, deren anderes direkt mit dem primären Schwingungskreis („Sender") gekoppelt ist, werden im Galvanometerkreis gegeneinander geschaltet. Die Koppelung mit dem Senderkreis wird so gewählt, daß der vom Meßkreis herrührende Thermostrom gerade kompensiert wird (Nullmethode). Bei Variation der Energie bleibt die Kompensation erhalten. Eine Änderung der Galvanometerlage zeigt unab-

[1] Vergl. Tüb. Diss. H. Voss. Ann. Physik 1930.

hängig von der Energie eine Frequenzänderung an. Zu prüfen ist allerdings, ob nicht eine Energieänderung des Senders eine Änderung der Wellenlänge mit sich bringt.

Welche Röhrenart man verwendet, wird von den speziellen Bedingungen abhängig sein. Wesentlich ist die erforderliche Leistung: Je größer die Dämpfung im Meßkreis ist — Bestimmung der D. E. C. von schlecht isolierenden Flüssigkeiten — desto größere Röhrentypen müssen verwendet werden, da Röhren mit kleiner Leistung bei stärkerer Belastung und Dämpfung nicht (oder nicht genügend regelmäßig) schwingen. Eine Anordnung für große Energie hat W. GRAFFUNDER ausgearbeitet unter Benutzung von 75-Watt-Senderöhren (Parallelschaltung mehrerer Röhren ist stets — auch bei Verwendung kleiner Typen — empfehlenswert) und gleichgerichteten Wechselstrom als Anodenstrom[1]).

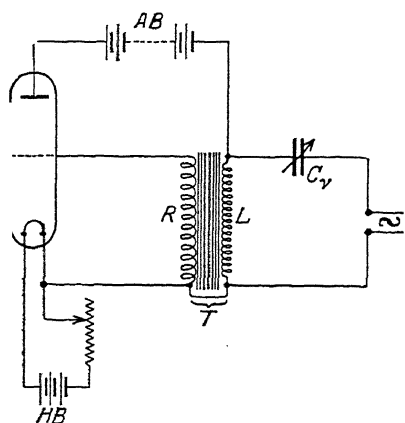



Fig. 499. Röhre als Schwingungserreger für Tonfrequenzen

Zur Kontrolle der Konstanz der Wellenlänge der Sender sind jetzt piezoelektrische Oszillatoren (Quarz) käuflich, mit dessen elastischen Schwingungen infolge der dabei rhythmisch auftretenden piezoelektrischen Querspannung eine Senderröhre gesteuert wird. Die konstante Wellenlänge dieser Sender wird mit dem Versuchssender verglichen. Für kleine Leistungen kann man den Sender direkt mit dem Piezoquarz steuern. Man verzichtet dabei auf die Möglichkeit der kontinuierlichen Wellenlängenänderung des Senders.

Erzeugung niederer Frequenzen mit dem Röhrensender („Tonsender"). (Fig. 499.) Die Schaltung ist prinzipiell dieselbe wie zur Erzeugung hochfrequenter Schwingungen. Statt der dabei verwendeten kleinen Selbstinduktionsspulen verwendet man einen Transformator mit Eisenkern T, z. B. einen normalen Transformator der Niederfrequenzverstärker von TELEFUNKEN. Als Röhre genügt eine gute Verstärkerröhre, welche nicht zu stark geheizt werden darf (Widerstand im Kathodenheizstromkreis; Ausprobieren der günstigsten Stromstärke erforderlich). Die Schaltungsskizze gibt eine leicht herstellbare Anordnung. Die Rückkoppelungsspule R ist die 15000-Windungenspule, die Selbstinduktion L des Schwingungskreises die 60000-Windungenspule des genannten Transformators. Als variabler Drehkonden-

[1]) Ann. Physik 70, 225. 1923.

sator C_v genügt (zur Variation der Frequenz) eine normale Type von etwa 2000 cm maximaler Kapazität. Auch durch Änderung der Heizstromstärke läßt sich leicht eine Frequenzänderung erzielen. Bei ∼ wird der Wechselstrom abgenommen. Zur Einstellung der Schwingungen und Prüfung schaltet man bei ∼ ein Telephon ein. Die Anordnung ist sehr leicht herzustellen.

Bezüglich der Steuerung eines Tonsenders durch eine Stimmgabel siehe ECCLES und JORDAN, Elektrician, 82, 704, 1919.

NERNSTsche Brückenmethode mit Röhrensender. Die normale Schaltung der NERNSTschen Brücke ist ohne weiteres verwendbar. An Stelle des Induktoriums oder des Teslagenerators tritt der Röhrensender für hochfrequente oder niederfrequente Schwingungen. Zum Abhören verwendet man einen Röhrenempfänger mit Überlagerung (Telephon) oder Gleichrichtung (Galvanometer) oder bei niederfrequentem Betrieb ein Telephon direkt oder unter Zwischenschaltung eines Verstärkers, in gleicher Weise wie bei der Verwendung des Verstärkers zur Widerstandsmessung von Elektrolyten in der WHEATSTONEschen Brückenschaltung (s. S. 647).

Messungen mit ungedämpften Schwingungen sehr hoher Frequenz. Hier soll noch eine erprobte Methode besprochen werden, Wellenlängen von einigen Meter Länge (Schwingungen etwa 10^8 pro Sekunde) für Messungen von Dielektrizitätskonstanten, Leitfähigkeiten u. a. zu erzeugen, während die oben angegebenen Schaltungen erst von etwa 100 m Wellenlänge an aufwärts brauchbar sind.

Erzeugung der Schwingungen. Zwei Methoden sind besonders zu empfehlen: die von HOLBORN[1]) und die von L. BERGMANN[2]).[3]) Erstere sei beschrieben, weil sie besonders für D. E. C.-Messungen von Elektrolytlösungen von P. WALDEN[4]) in Gemeinschaft mit H. ULICH und O. WERNER erprobt ist. Zur Erreichung kurzer Wellen muß gemäß $\lambda = 2\pi\sqrt{C \cdot L}$ sowohl L wie C sehr klein sein. Man verwendet keinen äußeren Schwingungskreis, sondern nur die Kapazität der Röhren selbst und die Kapazität und Selbstinduktion der äußeren Zuleitungen zur Röhre, in deren Länge und gegenseitigen Lage auch die Rückkoppelung liegt. Die Variation der Wellenlänge erfolgt durch Änderung der Länge der Zuleitungen, welche als glatte, gerade Drähte (Kupfer, etwa 2 mm Durchmesser) geführt sind. AGK (Fig. 500) sind zwei Röhren (empfohlen TELEFUNKEN RS 1 II, aber auch

[1]) Z. Physik 6, 328. 1921.

[2]) Ann. Physik 67, 13. 1922.

[3]) Auch die „Dreipunktschaltung“ (Fig. 491) eignet sich zur Herstellung von Wellen von 1 m, wenn die Selbstinduktion L aus nur einer Schleife besteht; siehe H. E. HOLLMANN, Ann. Physik 86, 129. 1928; 86, 1062. 1928.

[4]) P. WALDEN, H. ULICH, O. WERNER, Z. physikal. Ch. 1925. S. a. S. 603.

andere Typen von etwa 10 Watt Leistung brauchbar), AB[1]) eine gute Akkumulatorenbatterie (100 Milliampere Belastung, HB Heizbatterie, rr zwei symmetrisch geschaltete Vorschaltwiderstände, $D_1 D_2$ zwei parallele Drähte, isoliert gehalten (2 cm Abstand), $S_1 S_2$ zwei Schlitten (Kupferbügel) an beweglichen Drähten. Der Schwingungskreis ist: $A G D_1 S_1 D_1 G_2 A_2 D_2 S_2 D$

Meßkreis (Fig. 501): Dieser wird induktiv bei M gekoppelt durch Nähern der Schleife I an $S_2 D_2$. Der Meßkreis besteht (nach WALDEN) aus

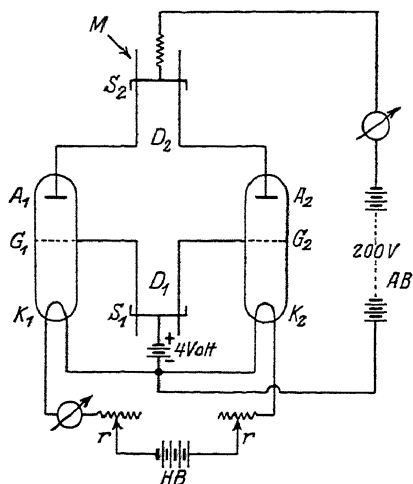



Fig. 500. Schaltung zur Erregung sehr hoher Frequenzen

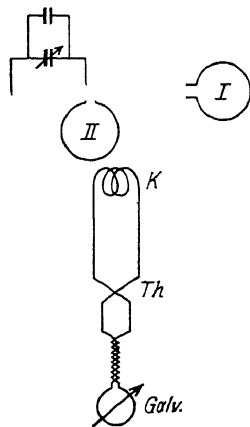



Fig. 501. Meß- und Detektorkreis (aperiodisch) mit Thermokreuz und Galvanometer zur Aufnahme von nanzkurven

zwei Drahtschleifen I und II und dem Meßkondensator (sehr kleines Gefäß, etwa wie bei DRUDE). Die Wellenlänge hängt von den Dimensionen dieses Kreises ab.

Sehr kurze Wellen nach BARKHAUSEN und KURZ unter Verwendung der Kapazität und Selbstinduktion der Röhren allein[2]).

Viele Untersuchungen und Schaltungsangaben in der Literatur.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von Lösungen. Die Selbstinduktion einer Spule hängt von der Suszeptibilität des im Wicklungsraum befindlichen Mediums ab. Man verwendet irgendeine der oben gegebenen Schwingungsanordnungen. Statt des „Meßkondensators" wird eine

[1]) Empfohlen sei die Röhren ohne Sockel zu beziehen und alle Zuleitungen unmittelbar an der Röhre anzulöten und frei abzuführen: Verkleinerung der Kapazität und Vermeidung von Isolationsfehlern (Dämpfungsverluste).

[2]) BARKHAUSEN und KURZ, Physikal. Z., 21, 1. 1920.

„Meßspule“ verwendet. Diese kann leicht so hergestellt werden, daß der Spulendraht auf ein Becherglas gewickelt wird. Benutzt man eine Schwebungsmethode, so wird zunächst mit Luftfüllung abgeglichen. Ersetzen der Luft durch die zu untersuchende Flüssigkeit ändert die Selbstinduktion der Spule, damit die Wellenlänge des Kreises. Man kompensiert durch Änderung einer geeichten Kapazität oder durch ein geeichtes Selbstinduktionsvariometer oder nach einer anderen der genannten Methoden.

Man muß aber darauf achten, daß nicht Änderungen der Kapazität der Spule eine Selbstinduktionsänderung vortäuschen. Zur Vermeidung kapazitiver Einflüsse bezieht man den Träger der Spule mit von einander getrennten (— Vermeidung von Wirbelstromdämpfung! —) Längsstreifen dünnen Staniols; oder man verwendet ein doppelwandiges Gefäß, dessen Zwischenraum mit Schwefelsäure gefüllt und geerdet ist[1]).

Dielektrizitätskonstante

Die elektrostatische Kapazität eines Kondensators ist abhängig von den geometrischen Dimensionen der sich gegenüberliegenden Metallplatten und der Natur des zwischen ihnen befindlichen „Dielektrikums“. Diese wird definiert durch die Dielektrizitätskonstante (D. E. C.).

Die D. E. C. ist eine Zahl, welche das Verhältnis des Kapazitätswertes eines Kondensators mit Vakuum zwischen den Platten (C_0) und mit der Substanz der D. E. C. ε zwischen den Platten (C) ist (Fig. 502):

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}.$$

Die D. E. C. des Vakuums wird gleich 1 gesetzt.

Die Kapazität eines aus zwei gegenüberliegenden Platten der gesamten Oberfläche F bestehenden Kondensators mit dem Dielektrikum der Dicke d und der D. E. C. ε ist in cm

$$C = \frac{\varepsilon \cdot F}{4\pi d}.$$

Serien und Parallelschaltung von Kondensatoren. Serien (oder hintereinandergeschaltete) Kondensatoren der Größen $C_1\, C_2\, C_3$ haben die Gesamtkapazität (Fig. 503a)

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3}$$

$$C_s = \frac{C_1 C_2 C_3}{C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_3 C_1}.$$

[1]) Falckenberg, Z. Physik, 5, 201. 1921.

Parallelgeschaltete Kondensatoren der Größen $C_1\ C_2\ C_3$ haben die Gesamtkapazität (Fig. 503 b)

Es ist C_s kleiner als C_p.

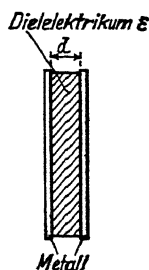



Fig. 502. Kondensator (Kapazität)

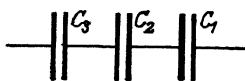



Fig. 503 a. Serienschaltung von Kapazitäten

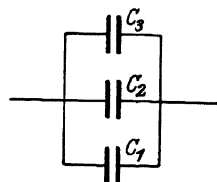



Fig. 503 b. Parallelschaltung von Kapazitäten

Serienschaltung wird oft verwendet, wenn die Kondensatoren große Spannung aushalten sollen. Man schaltet dann große Kondensatoren hintereinander und erhält eine kleine Kapazität mit großer Durchschlagsfestigkeit.

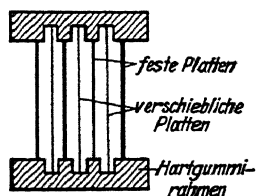



Fig. 504 a.

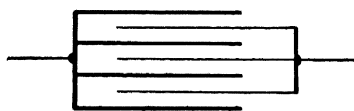



Fig. 504 b.

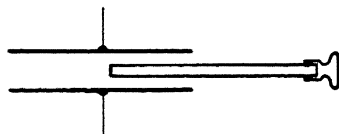



Fig. 504 c.

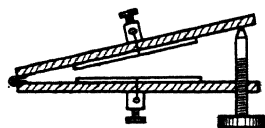



Fig. 504 d.

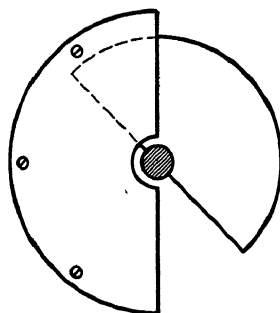



Fig. 504 e.

Fig. 504 a—e. Einfachste Formen von fein-veränderlichen Kapazitäten

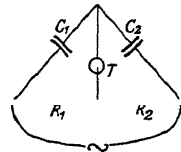
variabler (hierzu Fig. 504 a—e) werden hergestellt:

a) als Schiebekondensatoren. Zwischen zwei (oder mehrere, allgemein n) in nahem Abstand voneinander fest montierte elektrisch verbundene Metallplatten wird eine zweite (allgemein $n-1$) Metallplatte eingeschoben (Fig. 504a und b).

Andere Ausführung: Zwischen zwei Metallplatten, welche die beiden Belegungen einer Kapazität bilden, wird eine Glas- oder Glimmerplatte geschoben. Diese Anordnung gestattet sehr feine Variationen (Fig. 504 c). Nach Belieben kann man Verschiebungsskala oder Feinverstellung anbringen.

b) als Neigungskondensatoren. Zwei in einem Gelenk drehbare Isolierplatten tragen die Belegungen. Die Neigung wird durch eine Schraube, eventuell mit Skala, verändert. Gut geeignet für sehr feine Kapazitätsvariation (Fig. 504 d).

c) als Drehkondensatoren. Zwischen n miteinander verbundene Halbkreisplatten aus Metall werden $(n-1)$ gleichfalls miteinander verbundene gleichartige durch Drehen des einen Plattensatzes eingeschoben (Fig. 504 e). (Käuflich in jedem Geschäft für Radioapparate.)

Fig. 505. WHEATSTONEsche Brücke zum Vergleich von Kapazitäten

Nach der Definition der D. E. C. eignet sich jede Methode zur Messung einer Kapazität auch zur Bestimmung der D. E. C. Man bestimmt den Kapazitätswert eines Kondensators mit und ohne Dielektrikum der D. E. C. ε. In letzterem Fall — Luft zwischen den Platten — setzt man die D. E. C. der Luft $= 1$, was streng genommen nur für das Vakuum gilt. Jedoch weicht die D. E. C. der Luft unter Normalbedingungen erst in der vierten Stelle von 1 ab (1.00059).

Wir behandeln zwei Gruppen von Methoden:

1. die Brückenmethoden;
2. die Wellenmethoden.

Flüssigkeiten. Die Brückenmethoden gleichen den Methoden zur Widerstandsmessung in der Gleichstrom- oder Wechselstrombrücke. Man verwendet als Meßinstrument in der Wechselstrombrücke Telephon, Vibrationsgalvanometer, Wattmeter oder ein der oben beschriebenen Schwingungsnachweismethoden; als Stromquelle: Mückeninduktorium, Summer (SIEMENS & HALSKE) oder Röhrengenerator (vgl. Fig. 489 oder 490).

Einfachste Brückenanordnung (Fig. 505). C_1 und C_2 sind die zu vergleichenden Kapazitäten. $R_1 R_2$ ist eine WHEATSTONEsche Brücke (glatter Draht, Einstellung nahe der Mitte) C_1 ist der Meßkondensator, welcher zunächst mit Luft, dann mit dem Medium der D. E. C. ε gefüllt ist. C_2 ist ein geeigneter, variierbarer Kondensator. Stromlosigkeit des T-Kreises ist an die Bedingung geknüpft:

$$\varepsilon \bar{C_1} : \bar{C_2'} = \bar{R_2} :$$

oder:

Bedingung ist, daß das Dielektrikum keine Leitfähigkeit besitzt. Die folgenden Methoden sind auch für (schwach) leitende Dielektrika zu benutzen.

NERNSTsche Brückenmethode (Fig. 506 a—c). $R_1\, R_2\, C_v\, C$ sind die vier Zweige einer WHEATSTONEschen Brücke, der bei ∾ der Wechselstrom zugeführt wird (Summer oder besser Röhrengenerator s. u.). T ist das Telephon zur Feststellung der Brückenabgleichung.

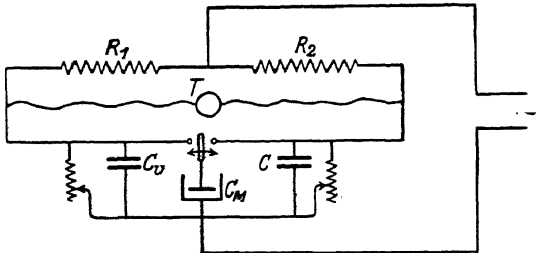



Fig. 506 a. NERNSTsche Brückenmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstante

C_v sei ein variabler, C ein fester Kondensator. C_M ist der „Meßkondensator", in welchen die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt wird (Fig. 506 b).

R_1 und R_2, desgleichen r sind Flüssigkeitswiderstände[1]) (selbstinduktionsfrei) nach Art der Fig. 506 c. R_1 ist gleich R_2. Als Flüssigkeit sei empfohlen (NERNST): 121 g Mannit, 41 g Borsäure, 0,06 g KCl in Wasser zu 1000 cm³

Man füllt C_M:

1. mit der zu untersuchenden Flüssigkeit der D. E. C. x;
2. mit einer Flüssigkeit bekannten D. E. C. ε;
3. mit Luft.

Die Kapazität ist in diesen Fällen

$$C_x + C_L$$
$$C_\varepsilon + C_L$$
$$C_o + C_L\,,$$

wo C_L die Kapazität der Zuleitungen ist.

C_M wird jedesmal zunächst parallel C geschaltet und C_v auf Tonlosigkeit des Telephons eingestellt; sodann wird C_v parallel C geschaltet und C_v wiederum bis zur Stromlosigkeit des Telephonzweiges verändert. Die erforderliche

[1]) Die Buchstaben r fehlen in ', die Widerstände befinden sich links neben C_v und rechts neben C.

Änderung ΔC_v ist gleich der doppelten Kapazität von $C_M + C_L$. So verfährt man mit den drei genannten Beschickungen des Kondensators C_M, die jedesmal erforderlichen Kapazitätsänderungen des Vergleichskondensators seien ΔC_{vL}, ΔC_{vx}, $\Delta C_{v\varepsilon}$.

Dann ist:

$$\Delta C_{vL} = C_{M_0} + C_L; \qquad \Delta C_{vx} = C_{M_0} \cdot x + C_L; \qquad \Delta C_{v\varepsilon} = C_{M_0} \cdot \varepsilon + C_L,$$

hieraus folgt:

$$x = 1 + (\varepsilon - 1) \frac{\Delta C_{vx} - \Delta C_{vL}}{\Delta C_{v\varepsilon} - \Delta C_{vL}}.$$

Verwendet man für C_v einen Kondensator der Art Fig. 504c, so ist die Strecke, welche die Glasplatte zwischen den Metallplatten verschoben wird, direkt ein Maß für die Änderung ΔC_v.

Als Vergleichsflüssigkeit ε wählt man z. B. meta-Xylol $\varepsilon = 2{,}37$, Hexan $\varepsilon = 1{,}86$, Aceton $\varepsilon = 21$.

(Die Gleichheit von $R_1 = R_2$, die oben vorausgesetzt wurde, prüft man leicht, wenn man die Zweige R_1 und R_2 vertauscht, nachdem die Brücke auf Stromlosigkeit des Telephons abgeglichen ist. Tritt hierbei ein Telephonstrom auf, so verändert man R_1 oder R_2 und C_v so lange, bis das Vertauschen einflußlos ist.)

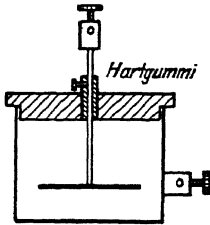



Fig. 506b. Meßkondensator

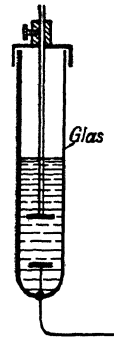



Fig. 506c. Elektrolytwiderstand

Der Vorteil der NERNSTschen Brücke ist der, daß auch Flüssigkeiten mit merklicher Leitfähigkeit untersucht werden können: Hierzu dienen die Flüssigkeitswiderstände r r, welche parallel zu den Kondensatoren C_v und C liegen: Ist kein **gutes** Tonminimum durch Variation von C_v zu erreichen so schaltet man auf der dem Meßkondensator entsprechenden Gegenseite so lange Widerstand aus (durch Nähern der Elektroden Fig. 506 c), bis Tonfreiheit des Telephons erreicht ist.

Wellenmethode (LECHER). Grundlage ist die MAXWELLsche Gleichung daß die Dielektrizitätskonstante gleich dem Quadrat des Brechungsexponenten ist:

$$n^2 = \varepsilon.$$

Diese Beziehung gilt nur für elektromagnetische Wellen großer Wellenlänge

Der Brechungsexponent eines Mediums gegen Vakuum ist gleich dem reziproken Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten v_M im Medium und v_0 im Vakuum

$$n^2 = \frac{v_0^2}{v_M^2}$$

oder gemäß $v = \nu\lambda$, wo ν die Frequenz der Schwingung ist

$$n^2 = \frac{\lambda_0^2}{\lambda_M^2} = \varepsilon.$$

Die Dielektrizitätskonstante ergibt sich also aus dem Verhältnis der Wellenlänge einer und derselben (d. h. ν = konstant) elektrischen Schwingung im Vakuum (oder Luft $n = \varepsilon = 1$) und im Medium.

Man benutzt zur Wellenlängenmessung die Fortpflanzung der Schwingung längs parallelen Drähten, wenn diese einmal in Luft, das andere Mal in dem Medium, dessen Dielektrizitätskonstante gesucht wird, verlaufen[1]).

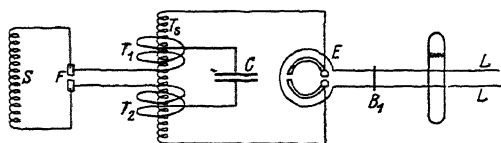



Fig. 507. Teslatransformatorenschaltung zur DRUDEschen Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten

Folgende Anordnung sei empfohlen (Fig. 507):

S ist die Sekundärspule eines normalen kleinen Induktoriums (etwa 7 cm maximale Funkenlänge; empfohlen Induktorien von A. PFEIFFER, Wetzlar).

Mit den Endklemmen ist durch kurze, dicke Drähte (1 mm Durchmesser) verbunden eine Funkenstrecke F aus Zinkelektroden, etwa 2—3 mm Funkenlänge, 4 mm dicke Elektroden. (Knallfunken; gute Löschung durch Anblasen mit Luft leicht erreichbar, horizontal stehende Elektroden!) Die Funkenelektroden liegen an der Primärspule des Teslatransformators T_1 T_2, welche in zwei Teilen gewickelt ist. Sie besteht aus 5 Windungen ($2 \times 2^1/_2$) von 150mm Durchmesser aus $2^1/_2$ mm blankem Kupferdraht. Der Wicklungssinn ergibt sich aus der Figur: die dick gezeichneten Teile liegen über, die dünn gezeichneten unter dem Kern, welcher die Sekundärspule des Transformators T_s trägt. Diese letztere ist auf einen paraffingetränkten Holzkörper von 70 mm Durchmesser aus 300 Windungen 0,4 mm isoliertem Draht gewickelt. Die Primärspule wird auf einen stark paraffinierten Pappring durch kleine Drahtklammern festgebunden.

Die beiden anderen Enden der Primärspule liegen an einer dickwandigen Leidener Flasche C von etwa 100 cm Kapazität, welche isoliert aufgestellt ist. Die Enden der Sekundärspule führen zu einem normalen Blondlotschen Erreger E von etwa 36 cm Halbwellenlänge, bestehend aus zwei Kupferdrahthalbbogen (3 mm Draht, 5 cm Durchmesser) mit kleinen Halbkugeln als Elektroden. Die Halbbogen müssen so gefaßt sein, daß der Abstand der Funkenstrecke (etwa 1 mm) fein variierbar ist. Um die Halbbogen liegt

[1]) Methode von LECHER, Wied. Ann. 41, 850. 1890, in der von DRUDE stammenden Modifikation.

ein Kreisdraht (1 mm Draht), welcher in die beiden Längsdrähte LL fortgeführt ist. Der Blondlot-Erreger wird vorteilhaft in Petroleum eingesetzt. In den käuflichen Erregern ist die Kopplung zwischen Halbbogen und Kreisdraht viel zu eng. Man wählt besser einen Abstand von 5 cm, also Durchmesser des Kreisdrahtes 15 cm.

Die Frequenz der entstehenden Schwingung wird durch die Dimensionen des Blondlot-Erregers gegeben. Die um ihn gelegte Drahtschleife nimmt durch induktive Kopplung die Schwingung auf, welche sich längs den Drähten ausbreitet. Ein Bügel B_1 wird in den ersten Knoten der Schwingung über die Drähte gelegt. Eine Glimmröhre (Neonröhren mit Alkali-Innenelektrode von R. GÖTZE, Leipzig) liegt über den Drähten etwa 15 cm hinter B_1. Mit einem Bügel B_2 fährt man längs den Drähten entlang. In den Knoten leuchtet die Röhre nicht, in den Bäuchen der Schwingung dagegen hell auf. Man mißt die Entfernung der Knoten oder Bäuche $e_0 = \frac{1}{2}\lambda_0$ (Mittelnehmen von mehreren aufeinanderfolgenden Knoten). Sodann setzt man statt der

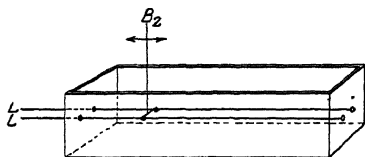
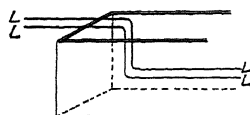



Fig. 508a. Fig. 508b.
Flüssigkeitsgefäße zur DRUDEschen Methode

Luftdrähte die durch ein Flüssigkeitsgefäß nach Fig. 508a geführten Drähte an (käuflich bei E. LEYBOLD, Köln oder F. KÖHLER, Leipzig) und wiederholt die Messung: man erhält andere Abstände $e = \frac{1}{2}\lambda$, hieraus $\varepsilon = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} = \left(\frac{e_0}{e}\right)^2$. Troglänge für Wasser etwa 20—25 cm, für Petroleum etwa 75 cm.

Man stellt sich die Tröge leicht selbst her, wenn man einen Holzkasten (8 × 8 × 100 cm) innen mit Glasstreifen ausfüttert und die Drähte gebogen einführt (Fig. 508b). Noch bequemer ist es, die zu untersuchenden Flüssigkeiten in vertikal gestellte Glasrohre zu bringen, durch welche 2 Paralleldrähte hindurchgeführt sind, welche durch einen von oben zu verschiebenden (längs eines Maßstabes) Bügel überbrückt werden. Erprobte Dimensionen: Glasrohr innerer Durchmesser: 5—6 cm; Abstand der Drähte: 2 cm; Dicke der Drähte: 1,5—2 mm.

Wenn wenig Substanz vorhanden ist, bringt man diese in kleine Fläschchen mit eingeschmolzenen Drähten und überbrückt mit ihnen die Enden der Luftdrähte. Die Verstimmung des Kreises bzw. die erforderliche Verdes Bügels zur Wiederherstellung der Resonanz wird in D.E.C.

geeicht durch Vorversuche mit Flüssigkeiten bekannter D.E.C. in dem Fläschchen (DRUDE: Mischungen von Benzol und Aceton).

Auch diese Methode ist für Flüssigkeiten mit großer Leitfähigkeit zu gebrauchen; je größer die Leitfähigkeit, desto kürzer wird die Strecke, über welche man durch Verschieben des Bügels B_2 noch Aufleuchten bekommt (infolge der Absorption der Wellen in der Flüssigkeit).

Andere Methoden zur Herstellung intensiver, konstanter gedämpfter Schwingungen hoher Frequenz: DÄNZLER, Ann. Physik 2, 27. 1929; WEICHMANN, Physikal. Z. 22, 535. 1921. Sehr hohe Frequenzen erreichbar mit dem „Massestrahler" siehe GLAGOLEWA-ARKADIEWA, Z. Physik 24, 153.

Feste Körper. Für feste Körper eignen sich die Brückenmethoden:

a) direkt, wenn man den Körper in Plattenform in den Kondensator einsetzt;

b) indirekt, indem man den beliebig gestalteten Körper in den mit Flüssigkeit beschickten Kondensator bringt und die Änderung der D.E.C. hierdurch bestimmt. (Verfahren analog Pyknometermethode zur Bestimmung spezifischer Gewichte fester Körper.)

Elektrolyte. Anordnung für hohe Frequenzen unter Verwendung der Schaltung von BARKHAUSEN und KURZ, siehe HELLMANN und ZAHN, Ann. Physik 80, 191. 1926; 81. 711, 1926. Daselbst weitere Literatur, besonders Beschreibung geeigneter Messkondensatorgefäße und einer Bolo-

Magnetische Messungen

Die Methoden beruhen entweder auf der Messung des Induktionsflusses oder auf der Messung einer Kraftwirkung.

Magnetische Größen. Magnetfeld $\mathfrak{H}$ gemessen in Gauß (absolute elektromagnetische Einheiten); $\mathfrak{H}$ ist die Kraft auf den Einheitspol oder Zahl der Kraftlinien, welche einen Quadratzentimeter senkrecht durchsetzen.

Zur Erzeugung des magnetischen Feldes dienen meist Elektromagnete. Eisenfreie Spulen mit wassergekühlten Windungen liefern für längere Zeit höchstens 500—1000 Gauß (Spulenfeld in der Mitte $\mathfrak{H} = 4\pi N \frac{i}{10}$; i Strom in Ampere, N Windungszahl = Gesamtzahl der Windungen dividiert durch Spulenlänge in Zentimetern; nur gültig für Spulen, deren Länge ein Vielfaches des mittleren Wicklungsradius ist). Hohe Felder für sehr kurze Zeit erhält man durch starke Überlastung eisenfreier Spulen. Man kann Spulen aus 0,5 mm Kupferdraht kurze Zeit mit 30 Ampere und mehr belasten (Feld pro Lage $\sim$ 600 Gauß).

Induktionsfluß $B = \mu \cdot \mathfrak{H}$; B ist Anzahl der Induktionslinien, welche einen Quadratzentimeter eines Mediums mit der Permeabilität μ senk-

recht durchsetzen. Der Induktionsfluß setzt sich zusammen aus den Feldlinien $\mathfrak{H}$ und den Magnetisierungslinien $4\pi\varkappa\mathfrak{H}$. $B = \mathfrak{H} + 4\pi\varkappa\mathfrak{H} = \mathfrak{H} + 4\pi J$; $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$. $J = \varkappa\mathfrak{H}$ = Magnetisierungsintensität = magnetisches Moment der Volumeinheit unter der Wirkung von $\mathfrak{H}$ Gauß = Polstärke pro Quadratzentimeter. Also bedeutet $\mathfrak{H} + 4\pi \cdot J$ = (Zahl der Feldlinien + Zahl der Kraftlinien vom Pol) pro Quadratzentimeter. Suszeptibilität pro Volumeinheit $\varkappa$; Suszeptibilität pro Maßeneinheit (spezifische Suszeptibilität) $\chi = \frac{\varkappa}{\delta}$. Paramagnetische Körper: $\varkappa > 0$ oder $\mu > 1$; diamagnetische Körper: $\varkappa < 0$ oder $\mu < 1 \cdot \varkappa$ ist in beiden Fällen feldunabhängig. μ der dia- und paramagnetischen Körper ist bis auf Abweichungen der Größenordnung $\pm 10^{-6}$ gleich 1 ($\varkappa$ bis 10^{-7}). Ferromagnetische Körper: $\varkappa > 0$, $\mu > 1$; $\varkappa$ und μ sind Funktionen der Feldstärke.

Fig. 509. Magnetometrische Meßanordnung

Ferromagnetische Körper sind: Eisen, Kobalt, Nickel, eine (noch nicht näher geklärte) Modifikation von Mangan, Legierungen zwischen diesen Elementen; Legierungen aus einem der ferromagnetischen Elemente mit einem nicht ferromagnetischen, z. B. NiCu, FeCr u. a. m. oberhalb eines bestimmten Prozentgehaltes des ferromagnetischen Elementes; schließlich einige besondere Legierungen nicht ferromagnetischer Elemente, die Heuslerschen Legierungen.

μ ist eine Funktion der Feldstärke und hängt in weiten Grenzen von der Reinheit, der mechanischen, thermischen und magnetischen Vorgeschichte des Materials ab. Es ist ferner abhängig von der Temperatur. Oberhalb einer für jeden ferromagnetischen Körper charakteristischen Temperatur wird μ für alle ferromagnetischen Körper bis auf 10^{-6} zu 1 (Paramagnetismus oberhalb des „Curiepunktes"). Der Curiepunkt des reinen Nickels ist 358° C, durch Zusätze (Cu, Mn) wird er herabgesetzt; Curiepunkt des Eisens 770° C.

Magnetometrische Methode. „Magnetometrisch" wird die Magnetisierungskurve gemessen, in dem die Wirkung des mit steigendem (oder fallendem) Felde magnetisierten Stabes auf ein Magnetometer beobachtet wird. In Fig. 509 ist $\mu\mu$ das Magnetsystem eines Magnetometers, welches in der Nord-

Südrichtung eingestellt ist; in der Ost-West-Richtung stehen in einigem Abstand (30—80 cm) auf beiden Seiten je eine Spule (Achse genau in der Horizontalen von $\mu\mu$), so dimensioniert, daß die magnetische Wirkung der beiden Spulen bei gleicher Stromstärke in ihnen auf das Magnetometer gleich Null ist. In eine der beiden Spulen (z.B. I) wird nun der magnetisch zu untersuchende Stab gebracht und nach völliger Entmagnetisierung dem langsam gesteigerten Feld in der Spule unterworfen. Durch die Feldstärke erreicht er eine Magnetisierung $\mathfrak{J}$ (= Magnetisches Moment pro Volumeinheit oder Polstärke pro Quadratzentimeter). Die Ablenkung der Magnetometernadel durch einen Magnet vom Moment M im mittleren Abstand R ist $\frac{2M\mu}{R^3}$. Bei bekannter Direktionskraft des Magnetometers (μH_0; H_0 = Erdfeld) erhält man aus dem Tangens der Ablenkung also M und somit $\mathfrak{J} = \frac{M}{v}$ (v = Volumen des Stabes) in absoluten Einheiten.

Ist die Sättigung erreicht, so wird der Strom langsam auf Null geschwächt. Man erhält dann die jungfräuliche Kurve $O - S$ und den zurücklaufenden Ast der Hystereseschleife $S - R$. R ist die scheinbare Remanenz. Durch Erregung eines Gegenfeldes $-\mathfrak{H}$ in der Spule I wird die Feldstärke bestimmt, unter welcher die Remanenz aufgehoben wird (Koerzitivfeld OC); bei Steigerung der „negativen" Feldstärke ergibt sich wieder Sättigung ($-S$) und rücklaufend die scheinbare Remanenz $-R$. Der Flächeninhalt stellt den Hystereseverlust bei der vollständigen doppelten Ummagnetisierung dar. Äußere Störungen (durch Änderung des Erdfeldes) sind sehr unangenehm, sie sind durch astatische Systeme weitgehend herabgesetzt. Über eine sehr brauchbare Anordnung zur selbstregistrierenden schnellen Aufnahme der Hystereseschleifen siehe E. LEHRER, Z. techn. Physik **9**, 136. 1928. Die Konstruktion solcher Apparate ist sehr wichtig, weil eine einwandfreie Aufnahme der Hysteresekurve nur magnetometrisch erfolgen kann.

Fig. 510 gibt die generelle Form der jungfräulichen Kurve und der Hystereseschleife.

Stets muß die Rückwirkung der Pole auf die Magnetisierung des Stabes berücksichtigt werden, welche um so kleiner ist, je länger und dünner der Stab (Entmagnetisierungsfaktor). Diese Rückwirkung oder Entmagnetisierung bewirkt, daß das äußere Feld verkleinert ist, die wahre („effektive") magnetisierende Feldstärke H_0 also kleiner ist als das berechnete Feld H der Spule. Allgemein ist $H_0 = H - NJ$; N heißt der Entmagnetisierungsfaktor. Er ist abhängig von den Dimensionen des Stabes und von J bzw. $\varkappa$; nur für ein Ellipsoid ist er unabhängig von J. Deshalb ist möglichst immer die Probe in Ellipsoidform zu verwenden. Die gestrichelte Kurve in

Fig. 510 gibt die auf Entmagnetisierung korrigierte, „gescherte“ Kurve wieder. Hierbei erhält man die wahre Remanenz OR_0, welche stets größer als die scheinbare Remanenz ist, dagegen ist die Koerzitivkraft durch die Scherung nicht beeinflußt.

Fig. 510. Hysteresekurve eines ferromagnetischen Körpers
——— gemessene Kurve
.... gescherte Kurve
OC heißt die Koerzitivkraft, OR die scheinbare Remanenz, OR_0 die wahre Remanenz, $\mathfrak{J}_{max.} = S$ die Sättigung. Die von O aus ansteigende Kurve ist die jungfräuliche Kurve, die Schleife die Hystereseschleife, deren Flächeninhalt ein für den Energieverlust bei der Magnetisierung

Induktionsmethoden. Durch ein homogenes magnetisches Feld H wird in jedem Körper eine „Induktion“ $B = \mu H$ erzeugt. Diese Methode zur Messung von μ bzw. $\varkappa$ wird fast nur bei ferromagnetischen Körpern durchgeführt, weil bei anderen Substanzen B bis auf 10^{-6} gleich H ist.

Die Messung von μ bzw. B wird am einfachsten so ausgeführt, daß man (Fig. 511) den zu untersuchenden Körper in Stab- oder Ellipsoidform in eine lange Magnetisierungsspule legt, und über seine Mitte eine enganschließende Spule mit viel Windungen dünnen Drahtes („Induktionsspule“) zieht, welche mit einem ballistischen Galvanometer verbunden ist. Bei Erregung oder Änderung des Feldes H wird dann durch die Fläche in der Spule ein Kraftlinienfluß H und im Ferromagnetikum ein Induktionslinienfluß B erzeugt, welcher in der Spule eine elektromotorische Kraft und in dem ballistischen Galvanometer einen Induktionsstromstoß liefert.

Gewöhnlich nimmt man mit dieser Anordnung die (hysteresefreie!) Kommutierungskurve auf, deren typische Form Fig. 512 zeigt: man bestimmt die Induktion, welche zu einer Feldänderung von $-H$ bis H gehört (durch Kommutierung des Stromes in der Feldspule), unter Variation von H. Diese Induktionskurve ist unabhängig von der magnetischen Vorgeschichte (z. B. hysteresefrei), wenn vor jeder Messung der jedesmalige Feldstrom mehrmals kommutiert wurde.

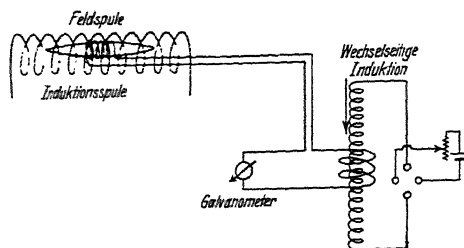



Fig. 511. Ballistische Meßanordnung

Da H meist klein gegen B, außerdem die Spule meist sehr eng um den Stab gelegt werden kann, ist der ballistische Galvanometerausschlag ein direktes Maß für B, liefert also direkt $\mu = \frac{B}{H}$.

Für absolute Messungen von μ muß das Galvanometer (z. B. mit wechselseitigem Induktionsnormal oder am einfachsten mit dem Erdinduktor) ballistisch geeicht, die gesamte Windungsfläche der Induktionsspule bekannt sein, H in Gauß gemessen werden.

Eine exakte Messung von B bzw. μ ist eine recht schwierige Aufgabe. Auch bei relativen Messungen ist Vorsicht am Platze, um nicht zu Fehlschlüssen zu kommen. Hierzu einige Beispiele: Es sollen verschiedene Stäbe verglichen werden. Da die Rückwirkung von der Dimensionierung des Stabes abhängig ist, sagen verschiedene (H, B) oder (H, J) Kurven nichts aus über verschiedenes magnetisches Verhalten, solange die Kurven nicht geschert sind. Oder: es soll der gleiche Stab nach verschiedener thermischer Behandlung verglichen werden; erhält man jetzt verschiedene (H, B) Kurven, so kann man qualitativ eine Änderung konstatieren, die quantitative Bestimmung verlangt aber wieder die Kenntnis des Entmagnetisierungsfaktors.

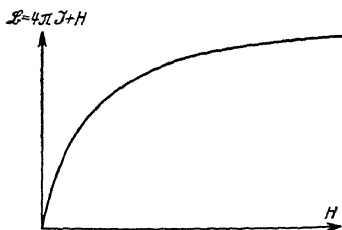



Fig. 512. Kommutierungskurve

Magnetische Analyse von Eisen auf Eisenverbindungen (Eisencarbid, Eisennitrit usw.) durch auto-magnetisch-registrierende Bestimmung des CURIEpunktes siehe E. LEHRER, Z. techn. Physik **10**, 177. 1929.

Literatur: E. GUMLICH, Magnetische Meßmethoden (Verl. VIEWEG & SOHN). Daselbst ausführliche Darstellung aller ferromagnetischen Methoden.

Kraftwirkungsmethoden

Die Permeabilität der para- und diamagnetischen Körper ist von 1 nur sehr wenig verschieden (um 10^{-5} bis 10^{-7}), deshalb sind im allgemeinen zu ihrer Bestimmung Messungen der Induktion oder des magnetischen Moments nicht brauchbar. Induktionsmessungen sind möglich, wenn man die Veränderung der Selbstinduktion eines Schwingungskreises durch Einbringen der zu untersuchenden Substanz verwendet, aber sie sind sehr schwierig. Man verwendet hierzu Anordnungen mit Elektronenröhren = Schwingungskreisen (siehe S. 651ff.); die Hauptfehlerquelle besteht in der gleichzeitigen Veränderung der Kapazität und Dämpfung der Spule (vgl. S. 662, 663).

Geeigneter sind die Methoden der Kraftwirkung auf einen Körper im inhomogenen magnetischen Feld. Auch diese Methoden sind für ferromagnetische Untersuchungen verwendbar, jedoch nur in Einzelfällen angewendet (z.B. Untersuchung sehr kleiner Stücke).

513. Kraftwirkung am Rande eines homogenen Magnetfeldes

A. Curie-Methode. Ein Körper des Volumens V und der Volumsuszeptibilität $\pm \varkappa$ erfährt an einer Stelle eines inhomogenen Feldes im Vakuum, an welchem die Feldstärke H und die Inhomogenität (Feldgradient) $\frac{dH}{dx}$ ist, in Richtung der Inhomogenität eine Kraft in der Richtung x

$$F = \pm \varkappa \cdot V \cdot H \cdot \frac{dH}{dx}$$

Größenordnung der Kraft: $\varkappa = 10^{-6}$; $V = 0{,}1\ \mathrm{cm}^3$; $H = 3000$ Gauß; $\frac{dH}{dx} = 1000$; $F = 3 \cdot 10^{-1}$ dyn.

Befindet sich der Probekörper nicht im Vakuum ($\mu = 1$; $\varkappa = 0$), sondern in einem Medium mit der Suszeptibilität $\varkappa_0$, so hängt die Kraft ab von der Differenz der Suszeptibilität des Stäbchens und des umgebenden Mediums, da auf letzteres natürlich ebenfalls magnetische Kräfte ausgeübt werden. In diesen Fällen ist also in den folgenden Formeln statt $\varkappa$ stets $(\varkappa - \varkappa_0)$ zu setzen.

Besteht der Körper aus einer Mischung einer diamagnetischen ($\varkappa_d$) und einer paramagnetischen ($\varkappa_p$) Substanz, so ist die Kraft $F = (\varkappa_p \cdot V_p - \varkappa_d \cdot V_d) \cdot H \frac{dH}{dx}$. Wird der Körper an die Grenze eines homogenen magnetischen Feldes gebracht (Fig. 513), so ist die Richtung der Inhomogenität in einem zu den beiden Polen symmetrisch liegenden

Punkt senkrecht zu H_x gerichtet $\left(\frac{d H_x}{d z}\right)$. Ein diamagnetischer Körper wird in Richtung von $\frac{d H_x}{d z}$ (Pfeilrichtung der Figur 513), ein paramagnetischer Körper entgegen $\frac{d H_x}{d z}$ bewegt. (CURIE-Methode.)

Ausführungsform:

Der Körper hängt an einer Drehwaage bekannter Empfindlichkeit (bei horizontaler Richtung der magnetischen Kraft) oder auch bei vertikaler magnetischer Kraft an einer Hebelwaage. Das Feld und die Veränderung des Feldes werden mit einer kleinen Prüfspule gemessen. Man wählt die Form und Lage der Polschuhe so, daß sich die Größe der Inhomogenität innerhalb des Volumens des Körpers nur wenig ändert. Näheres s. CURIE und CHÉNEVEAU.

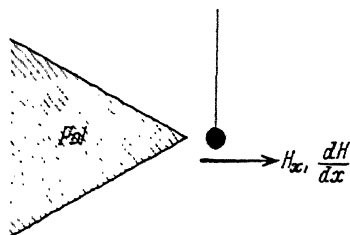



Fig. 514.
Kraftwirkung vor einem Magnetpol

Wird der Körper vor dem Pol eines Magnetes aufgehängt (Fig. 514), so ist die Inhomogenität in der Pfeilrichtung gerichtet. Wird er abgestoßen, so ist $\varkappa$ negativ, der Körper heißt diamagnetisch, wird er angezogen, so ist $\varkappa$ positiv, der Körper paramagnetisch (FARADAY, zur Messung selten verwendet).

B) FARADAY-Methode. Wird ein stabförmiger Körper in ein symmetrisch inhomogenes Feld (Fig. 515) gebracht, so gehalten, daß er sich frei drehen kann, so stellt er sich senkrecht zu der Verbindungslinie der beiden Pole ein, wenn er diamagnetisch ist, parallel hierzu, wenn er paramagnetisch ist (FARADAY). Die Inhomogenität ist hier senkrecht zu der Verbindungslinie der Pole (der Feldrichtung H) gerichtet. Ein Kügelchen in diesem Feld (515) wird entweder nach $\frac{d H}{d z}$ oder nach $-\frac{d H}{d z}$ bewegt (CURIE-Methode), so daß die ponderomotorische Kraft also in gleicher Art wirkt

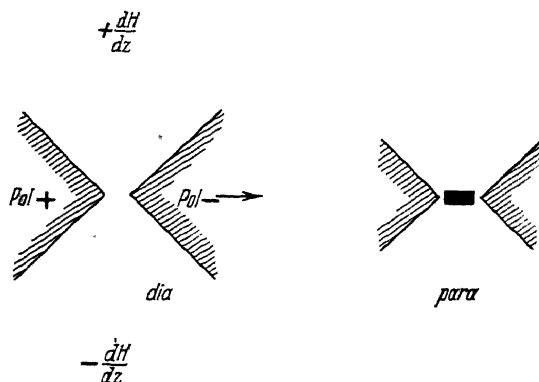



Fig. 515.
Kraftwirkung in einem symmetrisch-inhomogenem Feld

wie im Fall der Fig. 513. Genau in der Mitte des Feldes ist die Lage eines Kügelchens labil.

Ausführungsform:

Zur Bestimmung der Suszeptibilität aus dem Drehmoment eines Stäbchens im inhomogenen Feld wird dasselbe horizontal an einem Torsionsfaden aufgehängt, dessen Direktionskraft bekannt ist. Der Torsionsfaden ist an einem um meßbare Winkel drehbaren Torsionskopf befestigt; mit ihm wird das Stäbchen, welches durch das Magnetfeld aus seiner Nullage abgelenkt wurde, in diese zurückgebracht. Der „Retorsionswinkel" ist das Maß für die Kraft auf das Stäbchen in seiner Nullage.

Die absolute Messung ist schwierig, weil H und $\frac{dH}{dx}$ schwer auszumessen ist. Man vergleicht deshalb die Kraft auf den zu untersuchenden Körper mit der auf einen Körper gleicher Form und bekannter Suszeptibilität. (Etwa mit einem Stäbchen aus reinem Wismut oder Zinn.)

Einfach ist die Bestimmung der Suszeptibilität von Flüssigkeiten mit dieser Methode: zwischen den Polen des Elektromagneten steht eine kleine Küvette, in welcher das Stäbchen (z. B. ein Quarzstäbchen) hängt. Man bestimmt die Kraft auf das Stäbchen in Luft, in Wasser und in der Flüssigkeit. Falls nur eine kleine Flüssigkeitsmenge zur Verfügung steht, ist dieses die einzige Methode.

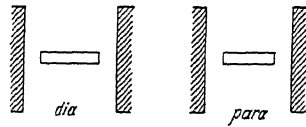



Fig. 516.
Kraftwirkung im homogenen Feld

Die Kräfte sind:

Stäbchen in Luft $F_0 = (\varkappa_{Stab} - \varkappa_0)\, H \frac{dH}{dx} V_{Stab}$

in Wasser $F_1 = (\varkappa_{Stab} - \varkappa_W)\, H \frac{dH}{dx} V_{Stab}$

in Flüssigkeit $F_2 = (\varkappa_{Stab} - \varkappa_{Fl.})\, H \frac{dH}{dx} V_{Stab}$

Hieraus folgt

$$\varkappa_{Fl.} = \frac{(F_1 - F_2)\, F_0}{(F_0 - F_1)\, F_1} (\varkappa_W - \varkappa_0)$$

$\varkappa_W$ und $\varkappa_0$ sind bekannt. ($\varkappa_{Wasser} = -0{,}729 \times 10^{-6}$, $\varkappa_0 = 35 \times 10^{-6}$ bei 20° C und 760 mm.)

C) Weisssche Methode. Im homogenen Felde (Fig. 516) tritt keine ponderomotorische Kraft auf, sondern nur eine Drehung. Da dieses Drehmoment proportional mit $\varkappa^2 H^2$ ist, stellen sich dia- und paramagnetische Körper stets parallel zum Feld. Diese Kraft ist sehr klein, mit $\varkappa = 10^{-6}$

und $H = 10000$ Gauß pro 1 cm³ etwa 10^{-3} dyn (abhängig von der Form des Stäbchens). Die Methode wird mit großem Erfolg zur Untersuchung kleiner Stäbchen aus stark magnetischem Material (auch ferromagnetischer Körper) angewendet. Das Drehmoment hat (für ferro-, para- und diamagnetische Körper) ein Maximum, wenn das Stäbchen (etwa) 45° zu den Kraftlinien gehängt wird.

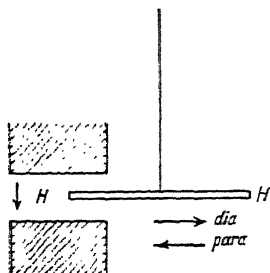



Fig. 517. GOUY-Methode

D) GOUY-Methode (Fig. 517). Wird ein langer Stab mit dem Querschnitt q mit seinem einen Ende in ein homogenes Feld H gebracht, während sein anderes Ende im feldfreien Raum sich befindet, so wirkt die Kraft $F = \frac{1}{2}\varkappa q \cdot H^2$, er wird also in das Feld gezogen oder aus ihm herausgestoßen, je nachdem er dia- oder paramagnetisch ist. Ist am anderen Ende das Streufeld des Magneten noch merklich, (H'), so ist die Kraft $\frac{1}{2}\varkappa q(H^2 - H'^2)$. Im Grunde ist diese Kraft wieder durch die Inhomogenität des Feldes, nämlich den Übergang von H nach H_0 bzw. H' bedingt.

Ausführungsform (Fig. 518):

Der zu untersuchende Stab wird an einer empfindlichen Waage aufgehängt, so daß sein eines Ende im homogenen Feld eines Elektromagneten oder eines Solenoids hängt. Die Kraft wird gewogen. Auch diese Methode ist zur Messung von Flüssigkeiten geeignet: der Stab hängt in der zu messenden Flüssigkeit; oder die Flüssigkeit befindet sich in einem (statt des Stabes) an der Waage hängenden Rohr. Man bestimmt die Kraft auf das leere Rohr allein; besser füllt man das Rohr bis zur Mitte und hängt es symmetrisch ins Feld. Dann ist die Kraft, wenn das Rohr selbst magnetisch homogen ist, direkt proportional der Differenz der Suszeptibilität von Flüssigkeit und darüber befindlichem Gas.

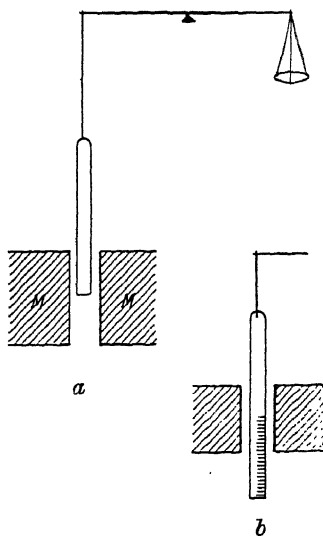



Fig. 518.
GOUY-Methode mit Hebelwaage

Statt der normalen Hebelwaage kann man auch einen bifilar aufgehängten Stab verwenden. Das Magnetfeld ist senkrecht zum Stab von oben nach unten (wie in Fig. 519) oder von vorn nach hinten gerichtet. Die Verlagerung des Stabes wird kompensiert. Diese Anordnung ist von P. WEISS und seinen

Schülern besonders vervollkommnet worden[1]). Die Kompensation der magnetischen Verlagerung erfolgt hier elektrodynamisch: am freien Ende des Stabes ist eine stromdurchflossene (i Ampere) Spule angebracht, welche in eine feste Spule hineinragt. Diese wird mit einem solchen Strom $\pm \mathfrak{J}$ beschickt, daß die magnetische Kraft durch die elektrodynamische Kraft $\pm i \cdot \mathfrak{J}$ gerade kompensiert wird.

Fig. 519. GOUY-Methode nach WEISS

Anwendung dieser Methode in Verbindung mit einer Hebel- im Vakuum: F. SIMON und J. AHARONI, Z. physikal. Ch. (B) 4, 175. 1929.

E) QUINCKEsche Methode (Fig. 520). Die Suszeptibilität einer Flüssigkeit wird nach der gleichen Überlegung direkt nach der Steighöhenmethode gemessen: Ist die Flüssigkeit in einem U-Rohr eingeschlossen, dessen einer Schenkel im homogenen Feld steht, so wirkt auf ihre Oberfläche genau die gleiche Kraft wie auf den Stab (Fig. 520). Die Oberfläche der Flüssigkeit hebt oder senkt sich um $h = \frac{1}{2} g \delta (\varkappa - \varkappa_0) H^2$; δ = Dichte, $\varkappa$, $\varkappa_0$ = Suszeptibilität der Flüssigkeit und des darüber befindlichen Gases (QUINCKE), unabhängig vom Querschnitt des Rohres.

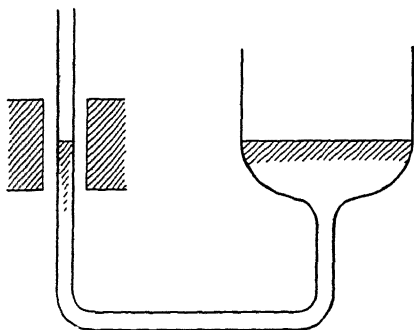



Fig. 520. Steighöhenmethode nach QUINCKE

Ausführungsform:

Man nimmt ein U-Rohr, dessen äußerer, im Feld Null befindlicher Schenkel so weit ist gegen den magnetisierten Schenkel, daß die Höhenänderung h durch das Magnetfeld im letzteren keine merkliche Höhenänderung im äußeren Schenkel bringt. Man mißt entweder die Höhenänderung im Feld (der Meniskus muß stets im homogenen Feld bleiben) oder man ändert die Höhe im äußeren Teil durch Zugießen oder Abgießen solange, bis der Meniskus im Feld die ursprüngliche Lage wieder erreicht hat. Im ersten Fall ist der magnetische Druck gleich dem hydrostatischen Drucke $h_m \delta$; im zweiten Falle die dem äußeren Schenkel zur Kompensation der magnetischen Steighöhe zugegebene (oder abgenommene) Flüssigkeitshöhe $h_0 = h_m$.

[1]) Vgl. besonders G. FOEX und R. FORRER, J. Physique Rad. (6) 7, 180. 1926.

Man erhält mit dieser Methode ebenfalls die Differenz der Suszeptibilität der Flüssigkeit und des darüber befindlichen Gases. Vorteilhaft wählt man ein in sich geschlossenes Rohr mit Wasserstoff als Gas. Die Kraft ist unabhängig von Unreinlichkeiten in der Flüssigkeit. Selbst kolloidale Teilchen stören nicht, solange ihr osmotischer Druck hinreichend klein ist.

Die Suszeptibilität von Salzlösungen setzt sich additiv aus den Suszeptibilitäten der Ionen und des Lösungsmittels zusammen.

Vorsichtsmaßregeln. Die QUINCKEsche Methode ist von magnetischen Fehlerquellen am freiesten. Bei den anderen Methoden kommt es darauf an, daß die Stäbchen völlig frei von ferromagnetischen Verunreinigungen sind. Man erkennt letzteres daran, daß die Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke sein muß.

Bei allen Messungen — ausgenommen bei der Messung rein diamagnetischer Substanzen — muß auf die Temperatur geachtet werden. Denn die paramagnetische Suszeptibilität hängt nach dem CURIEschen Gesetz von der Temperatur ab. Das ist besonders bei Körpern zu beachten, welche aus diamagnetischen und paramagnetischen Substanzen gemischt sind[1]).

Das CURIEsche Gesetz sagt, daß $\chi T =$ konstant. In dieser Form gilt es nur für paramagnetische Gase und einzelne wenige paramagnetische Salze oder deren Lösungen. Gewöhnlich gilt das allgemeine Gesetz $\chi(T \pm \Delta) =$ konstant. Die CURIEsche Konstante dient zur Bestimmung des Moments der Ionen (Magnetonen).

Diamagnetische Körper haben eine temperaturunabhängige Volum-Suszeptibilität. Findet sich eine Abhängigkeit von $-\varkappa$ von der Temperatur, so kann man (bei garantierter Freiheit von ferromagnetischen Verunreinigungen) auf eine Modifikationsänderung schließen.

Einige Zahlenwerte

Sättigungsmagnetisierung J (Max. Moment pro Volumeinheit)

für weiches Eisen . . . 1706
für Nickel (rein) . . . 505 C. G. S.
für Eisen + 30% Nickel 0, unmagnetisch.

Suszeptibilität

Diamagnetische Gase $\varkappa$	
Helium	8×10^{-11}
Neon	$2{,}8 \times 10^{-10}$
Argon	$7{,}5 \times 10^{-8}$
Wasserstoff H_2	$1{,}7 \times 10^{-10}$
nsäure	$8{,}4 \times 10^{-10}$

Paramagnetische Gase χ	
Sauerstoff (0° 1 Atm.)	104×10^{-6}
Stickoxydul NO (18°)	48×10^{-6}

Näheres s. H. BUCHNER, Ann. Physik (5) 1, 40. 1929.

Suszeptibilität $\varkappa$	Feste Körper	Spez. Suszeptibilität χ
Zinn (weiß) 20° C . . .	$\sim + 0{,}3 \times 10^{-6}$	$+ 0{,}03 \times 10^{-6}$
Aluminium (fest) 18° C.	$\sim + 1{,}8 \times 10^{-6}$	$+ 0{,}65 \times 10^{-6}$
Sauerstoff (fest, —253° C)		$+ 375 \times 10^{-6}$
Antimon 18° C	$\sim - 6 \times 10^{-6}$	$- 0{,}9 \times 10^{-6}$
Wismut 15° C	$\sim - 15 \times 10^{-6}$	$- 1{,}4_7 \times 10^{-6}$
	Flüssigkeiten	
Wasser (20° C)	$- 0{,}719 \times 10^{-6}$	
(Die Suszeptibilität hängt etwas von der Temperatur ab.)		
Benzol	$- 0{,}6_5 \times 10^{-6}$	
Quecksilber	$- 2{,}1 \times 10^{-6}$	
Wismut, flüss.	$- 1 \times 10^{-7}$	
Aluminium, flüss., 1000°		$+ 0{,}5 \times 10^{-6}$
Sauerstoff, flüss., 185°		$+ 241 \times 10^{-6}$

ACHTZEHNTES

Elektrizitätsmenge und Überführungszahl

Die Einheit der Elektrizitätsmenge, das Coulomb, ist nach Kap. 14, S. 473 definiert dadurch, daß ihr ein Gewicht abgeschiedenen Silbers von 0,00111800 g entspricht; d. h. einem g Ag entsprechen 894,46 Coulomb, demnach einem Äquivalent Silber $107{,}88 \cdot 894{,}46 = 96{,}496 \cdot 10^3$ Coulomb. Diese auf rund 0,01% sichere Zahl nennt man die elektrochemische Äquivalentladung und bezeichnet sie mit F. Sie bedeutet also die universell konstante Elektrizitätsmenge, welche beim Übergang eines Stoffes in den Ionenzustand aufgenommen oder bei dem inversen Vorgange abgegeben wird.

Gewichtsvoltameter. Elektrizitätsmengen werden demnach durch den (nach dem FARADAYschen Gesetz) proportionalen chemischen Umsatz an den Elektroden der „Voltameter" oder „Coulometer" gemessen[1]). Das wichtigste Voltameter ist das Silbervoltameter[2]), weil die gesetzliche Definition des Coulomb auf der Elektrolyse von Silbernitrat beruht. Als Kathode dient meist eine Platinschale oder ein Platintiegel, als Anode eine Platte

[1]) Gemäß der Definition: Elektrizitätsmenge = Zeit × Stromstärke ist natürlich auch die Messung als Strom-Zeit-Integral möglich.

[2]) Vgl. KAHLE, Wied. Ann. **67**, 1. 1899; RICHARDS, COLLINS u. HEIMROD, daselbst **32**, 336. 1900; ferner WASHBURN u. BATES, J. Am. chem. Soc. **34**, 1341. 1912; BATES u. VINAL, ebenda **36**, 916. 1914; BOVARD u. HULETT, ebenda **39**, 1077. 1917; ROSA, VINAL u. MACDANIEL, Bl. Bur. Stand. **10**, 475. 1914; Elektrotechn. Z. **35**, 789. 1914; HULETT u. BUCKNER, Trans. Am. electrochem. Soc. **22**, 367. 1912; JAEGER u. v. STEINWEHR, Z. Instr. **28**, 327, 353. 1908; **35**, 225. 1915; v. STEINWEHR, ebenda **33**, 352. 1913; EISENREICH, Z. physikal. Ch. **76**, 643. 1911. Daselbst weitere Literatur.

oder ein Stab von reinem Silber. Um das Abfallen von Anodenteilchen unschädlich zu machen, wird unter der Anode ein von Glasträgern gehaltenes Glasschälchen angebracht.

Vorzuziehen ist der Anodenschutz durch Einhängen der Anode in eine kleine Zylinderzelle aus Porzellan oder Pukallmasse[1]) (Fig. 521), da an der Anode störende Nebenreaktionen erfolgen. Das Niveau soll außen etwas höher stehen als innen im Diaphragma, was bei engen Poren möglich ist.

Natürlich kann der Anode und Kathode jede beliebige andere Gestalt gegeben werden. Bei schwachen Strömen wird man insbesondere die große Berührungslinie Platin-Silber-Luft-Lösung vermeiden und als Kathode ein bis auf den Stiel ganz eingetauchtes Platinblech nehmen, wobei die Flüssigkeit in einem Becherglase enthalten ist.

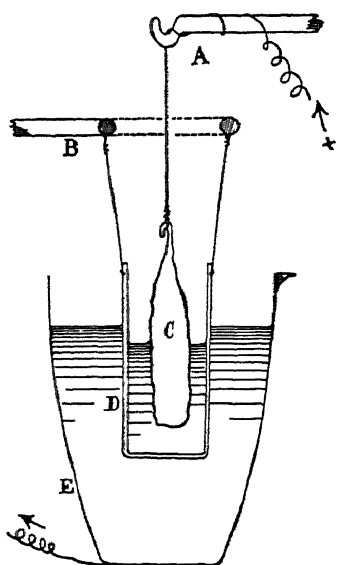



Fig. 521. Silbercoulometer

Die Bedingungen, unter denen die Beziehung zwischen Coulomb und ausgeschiedener Silbermenge festgelegt worden und die daher einzuhalten sind, sind folgende:

„Die Flüssigkeit soll eine Lösung von 20—40 Gewichtsteilen reinen Silbernitrats in 100 Teilen chlorfreien destillierten Wassers sein; sie darf nur so lange benutzt werden, bis im ganzen 3 g Silber auf 100 cm³ der Lösung elektrolytisch ausgeschieden sind.

Die Anode soll, soweit sie in die Flüssigkeit eintaucht, aus reinem Silber bestehen. Die Kathode soll aus Platin bestehen. Übersteigt die auf ihr abgeschiedene Menge Silber 0,1 g auf das Quadratzentimeter, so ist das Silber zu entfernen.

Die Stromdichte soll an der Anode ein Fünftel, an der Kathode ein Fünfzigstel Ampere auf das Quadratzentimeter nicht überschreiten.

Vor der Wägung ist die Kathode mit chlorfreiem destilliertem Wasser zu spülen, bis das Waschwasser bei dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure keine Trübung zeigt, alsdann zehn Minuten lang mit destilliertem Wasser von 70—90° auszulaugen und schließlich mit destilliertem Wasser zu spülen. Das letzte Waschwasser darf kalt durch Salzsäure nicht getrübt werden. Die

[1]) Zu beziehen von der STAATL. PORZELLANMANUFAKTUR, Berlin.

Kathode wird warm getrocknet, bis zur Wägung im Trockengefäß aufbewahrt und nicht früher als zehn Minuten nach der Abkühlung gewogen[1])."

Stellt man den Tiegel nach mehrmaligen Auswaschen mit reinem Wasser über Nacht unter reines Wasser, so kann er dann als ausgewaschen betrachtet werden. Das Silber muß grobe, glänzende Kristalle bilden. Zum Trocknen sehr bequem ist eine kleiner elektrischer Ofen. Der Tiegel darf bis 250° erhitzt werden. Zum Abkühlen im Exsikkator bewahrt man ihn in einem Wägeglas; in diesem wird er gewogen.

Der mittlere Fehler einer Bestimmung, wenn nicht zu kleine Silbermengen gewogen werden (etwa 0,5—1g) beträgt etwa ± 0,03%. Die Reduktion auf den luftleeren Raum kann vernachlässigt werden.

Das Kupfervoltameter steht an Zuverlässigkeit dem Silbervoltameter nach. Der Fehler einer Einzelbestimmung kann selbst beim Innehalten der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln 0,1—0,3% betragen.

Die wichtigsten Vorsichtsmaßregeln sind: Anwendung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung (nach OETTEL gibt eine Lösung von 150 g Kupfersulfat, 50 g Schwefelsäure, 50 g Alkohol[2]) in 1000 g Wasser gute Resultate) und richtige Stromdichte (nicht unter 2, nicht über 20 Milliampere pro Quadratzentimeter Kathodenfläche). Weitere Vorsichtsmaßregeln: Durchrührung der Flüssigkeit mittels Kohlendioxyd oder Wasserstoff, niedrige Temperatur, Trennen der Anode und Kathode durch eine Tonzelle, Durchsenden eines Stromes vor Beginn der eigentlichen Messung[3]).

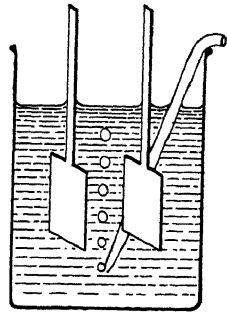



Fig. 522. Kupfercoulometer

Die Gestalt, in der das Kupfervoltameter gebraucht werden kann, ist beistehend abgebildet (Fig. 522). Die Kathode wird aus dünnem Schablonenblech ausgeschnitten, wobei ihre Größe der zu messenden Stromstärke angepaßt wird; der Stiel wird schmal gewählt, so daß die Berührungslinie von Luft, Flüssigkeit und Metall möglichst klein ist[4]). Die Kathode wird vor der Messung galvanisch verkupfert, zweimal mit Wasser und darauf mit Alkohol

[1]) Ausführungsbestimmung, erlassen vom Bundesrate; nach Z. Instr. 21, 180. 1901

[2]) DEDE, Z. Elektrochem. 17, 238. 1911, erzielte gute Resultate mit 10—20% Rohrzucker statt Alkohol. Der Fehler lag unter 0,1%.

[3]) Vgl. hierüber FÖRSTER, Z. anorg. Ch. 14, 106. 1897; Z. Elektrochem. 3, 493. 1897; RICHARDS, COLLINS u. HEIMROD, Z. physikal. Ch. 32, 321. 1900; ABEL, Z. anorg. Ch. 26, 414. 1901.

[4]) Sie kann auch durch Einschmelzen des Drahtes in Glas (vgl. S. 172) geschützt werden.

abgespült, über einer erhitzten Eisenplatte getrocknet und gewogen. Bei der definitiven Messung wird ebenso verfahren.

Durch ein ausgezogenes Rohr wird Kohlendioxyd oder Wasserstoff eingeleitet, die nötigenfalls durch ein eingeschaltetes Watterrohr von mitgerissener Salzsäure befreit werden.

1 g Kupfer entsprechen 3037 Coulomb; ein Coulomb ist äquivalent 0,3293 mg Kupfer.

Ungefähr von gleicher oder etwas höherer Genauigkeit wie das Kupfervoltameter ist nach F. FISCHER, THIELE und MAXTED[1]) das Bleivoltameter. Es besteht aus Reinbleianode, Platinkathode und einer Lösung von borfluorwasserstoffsaurem Blei (150 g Salz + 150 g freie Säure im Liter). Es verträgt 1,4—140 Milliampere/cm². Die Kristallbildung wird durch kleine Zusätze von Gelatine verhindert. Die Kathode muß rasch gewaschen und im Exsikkator getrocknet werden. 1 mg Pb entspricht 0,9314 Coulomb.

Zur Messung kleiner Elektrizitätsmengen und schwacher Ströme sind Silberhaloidvoltameter recht brauchbar. Sie beruhen auf der Gewichtszunahme, welche eine Silberanode in einer chlor- resp. bromionhaltigen Lösung durch Bildung von Silberchlorid resp. -bromid[2]) erfährt. Als Anode dient eine Silberplatte, die vor dem Versuch in einer Kaliumsilbercyanidlösung[3]) galvanisch frisch versilbert wird, oder eine galvanisch versilberte Platinplatte, als Kathode eine Platinplatte. Besser und für ziemlich starke Beanspruchung geeignet sind Chlorsilberkathoden, durch elektrolytisches Chlorieren von Silber hergestellt. Der Elektrolyt besteht aus einer nicht zu konzentrierten angesäuerten Alkalichlorid- resp. -bromidlösung, die mit dem betreffenden Silberhaloid gesättigt ist. 1 g Chlor entspricht 2723, 1 g Brom 1207 Coulomb[4]).

Zur Messung sehr großer Elektrizitätsmengen dient häufig mit Vorteil das Knallgasgewichtsvoltameter. Eine brauchbare Form des Voltameters ist Fig. 523 dargestellt. Die beiden Platinelektroden[5]) bestehen aus dünnem Blech, dessen Ränder umgebogen sind, um den Elektroden mehr Festigkeit zu verleihen. Vor gegenseitiger Berührung sind sie durch Glasstege geschützt; auch können sie durch Glasstege an den Wänden des Gefäßes befestigt werden. Die Zuleitung des Stromes geschieht durch zwei dicke Platindrähte, eventuell mit HEERWAGENschem Schutz (S. 173). Das Trockengefäß, mit Chlorcalcium zwischen Glaswolle, ist mit dem Elektrolysiergefäß

---

[1]) Z. anorg. Ch. 67, 339. 1910.

[2]) Die Haloide treten hierbei oft mit dunkelbrauner graphitähnlicher Farbe auf.

[3]) Vgl. S. 188.

[4]) Vgl. auch W. K. LEWIS, J. Am. chem. Soc. 31, 1145. 1909.

[5]) Über Nickelelektroden siehe H. RIESENFELD, Z. Elektrochem. 12, 621. 1906.

durch einen gasdichten Schliff verbunden. Als Elektrolyt dient 10—20proz. Natronlauge (Oettel); um das Überschäumen zu vermeiden, wendet man zweckmäßig ein etwas längeres Gefäß an. Bei Verwendung stärkerer Ströme wird das Elektrolysiergefäß in einem Bade gekühlt; falls nackte Drähte als Zuführung dienen, so hat die Kühlung die in Fig. 523 angedeutete Gestalt.

Fig. 523. Knallgascoulometer

Es entsprechen 1 g Gewichtsabnahme $10{,}711 \cdot 10^3$ Coulomb.

Volumvoltameter. Das obige Voltameter dient zur Messung geringer Elektrizitätsmengen, wenn das Volum des entwickelten Knallgases resp. eines von ihm verdrängten anderen Gases, nach S. 262 gemessen wird. Es entspricht 1 cm³ trockenen Knallgases unter Normalbedingungen (vgl. S. 698) 5,746 Coulomb.

Die Ermittlung des Knallgasvolums ist auch sehr am Platze, wenn es sich darum handelt, während eines Versuchs die durchgegangene Elektrizitätsmenge zu ermitteln[1]).

Zu den Volumvoltametern gehören auch die neuerdings für technische Strommessungen verwendeten Quecksilbervoltameter[2]), bei welchen das aus einer Kaliumquecksilberjodidlösung abgeschiedene Metall in eine graduierte Röhre fällt. 1 mg Hg entspricht 0,9620 Coulomb, 1 mm³ von 18° 13,036 Coulomb.

Fig. 524. Titriercoulometer

Titrationsvoltameter sind vor allem zum Messen kleiner Elektrizitätsmengen geeignet, da die unvermeidlichen Fehler beim Waschen und Trocknen der Kathoden gerade bei kleinen Mengen ausgeschiedenen Metalls prozentisch sehr ins Gewicht fallen.

Silbertitrationsvoltameter (Kistiakowsky). Ein aufrechtes, mit Hahn versehenes Rohr, das zweckmäßig unten zu einer Kugel erweitert ist,

[1]) Vgl. z. B. Tafel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2209. 1900; Lehfeldt, Phil. Mag. (6) **15**, 614. 1908.

[2]) Als „Stiazähler“ (Schott u. Gen., Jena) nach Hatfield. Ältere Formen bei Lehfeldt, Phil. Mag. (6) **3**, 158. 1902; v. Bolton, Z. Elektrochem. **2**, 73. 1895; ebenda **4**, 154. 1897; **11**, 139. 1905.

wird unmittelbar vor dem Versuch zu etwa $^1/_4$ mit 15—20proz. silber- resp. chloridfreier Kalium- oder Natriumnitratlösung gefüllt, mit der Silberanode (s. w. u.) versehen und vorsichtig — um Vermischen der Lösungen möglichst zu vermeiden[1]) — mit etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ normaler Salpetersäure oder $KHSO_4$-Lösung aufgefüllt. Hierauf senkt man in die Salpetersäure die aus Platindraht oder -blech bestehende Kathode ein und schickt den zu messenden Strom in der durch Pfeile (Fig. 524) angedeuteten Richtung durch. Hierbei löst sich eine der Elektrizitätsmenge proportionale Silbermenge auf. Nach Beendigung des Versuchs wird die gesamte Flüssigkeit durch den Hahn langsam abgelassen, wobei die verdünnte Salpetersäure zum Nachspülen dient. Der Gehalt an gelöstem Silber wird durch Titration mit Rhodanlösung erittelt[2])

Die Anode besteht aus einem Silberdraht oder -blech, die an einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht befestigt und mit diesem zusammen versilbert sind. Das freie Stück muß nach oben gebogen werden, da die Auflösung an der zur Kathode nächsten Stelle vorwiegt. Vor dem Versuch muß die Silberelektrode in Kaliumsilbercyanidlösung galvanisch frisch versilbert werden, da andernfalls Nebenreaktionen auftreten können.

Da sie hierbei etwas Cyanid zu okkludieren pflegt, so muß sie gut gewaschen oder elektrolytisch in Chlorid und dann ebenso wieder in Silber verwandelt werden. Das geschieht durch Verwendung als Anode und später als Kathode in Salzsäure.

Die Stromstärke darf bis zu 30 Milliampere pro Quadratzentimeter Anode betragen. Einem Äquivalent gelösten Silbers entsprechen $96{,}49 \cdot 10^3$ Coulomb.

Für Dauerversuche (über fünf Stunden) ist dieses sowie die weiter unten zu beschreibenden Titrationsvoltameter nicht ohne besondere Prüfung zu verwenden, da dann die Gefahr vorliegt, daß durch Diffusion, Konvektion und Stromleitung gelöstes Silber bis zur Kathode gelangt und hier ausgeschieden wird.

Jodvoltameter (HERROUN). Die Form des Apparates ist dieselbe wie Fig. 524. Die untere Schicht besteht aus einer konzentrierten, mit Salzsäure angesäuerten jodatfreien Jodkaliumlösung, die obere aus verdünnter Salzsäure. Die beiden Elektroden bestehen aus Platinblech oder -draht, besser noch ist Platiniridium. Nach dem Versuch läßt man die gesamte Flüssigkeit

[1]) Hierbei leistet eine auf der unteren Flüssigkeitsschicht schwimmende Korkscheibe, auf welche die aufzuschichtende Flüssigkeit vorsichtig gegossen wird, gute Dienste.

[2]) Eine neuere Form bei KISTIAKOWSKY, Z. Elektrochem. 12, 713. 1906.

ablaufen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Die Angaben sind, wenn die Lösung frei von Sauerstoff ist und dieser nicht durch zu hohe Stromdichte erzeugt wird, in sehr weiten Grenzen unabhängig von der Stromdichte[1]).

und BATES[2]) verwendeten zu Präzisionsmessungen neutrale Lösung. Beide Elektroden wurden in einem H-förmigen Gefäße in konzentrierte Jodkaliumlösung gebracht und beide mit Jodkaliumlösung überschichtet. Der elektrolytische Vorgang ist dann $J_3' + 2\ominus \rightarrow 3\,J'$ an der Kathode, umgekehrt an der Anode. Beide Seiten ergeben, wenn reine Materialien verwendet werden, völlig identische Resultate; das Verhältnis zum Ag-Gewichtsvoltameter ergab sich zu 0,85017, während $Ag:J = 107{,}88:126{,}92 = 0{,}84993$ ist. 1 Millimol J entspricht hiernach 96,515 Coulomb, nach dem Ag-Voltameter sollte sich 96,49 ergeben.

Fig. 525. Eisencoulometer

Eisenvoltameter. Ein Becherglas A (Fig. 525) wird mit einem Korkstopfen B verschlossen, der die Kathode a, das Glasrohr b und den Tonzylinder d trägt. In d befindet sich verdünnte Schwefelsäure und die Elektrode c, in A Eisenalaunlösung. d taucht nur mit dem untersten Teile in diese ein, das Niveau in d steht um 3—5 cm höher als das in A. Die Kathode ist ein Platinblech von etwa 10—20 cm² Fläche, als Anode dient gleichfalls Platin. Durch b wird staubfreies CO_2 (Wattefilter) geleitet. Die Eisenalaunlösung muß vor dem Gebrauch durch Austitrieren mit Permanganat von etwa vorhandenem Ferrosalze befreit werden. Die zulässige Stromstärke hängt von der Konzentration und der Elektrodengröße ab. Bei einer Kathodengröße von etwa 10 cm² darf sie, in Milliampere gemessen, dreimal so groß sein als die Eisenalaunkonzentration (Gramm in 100 cm³ Lösung). Platinierung der Kathode erhöht diesen Wert. Das Instrument eignet sich gut für schwache Ströme (unter 0,1 Ampere). Es kann auf $\pm$ 0,23 Coulomb genau arbeiten[3]). Durch den Strom wird eine der Elektrizitätsmenge pro-

[1]) DANNEEL, Z. Elektrochem. 4, 254. 1898; KREIDER, Phys.-Ztg. 6, 587. 1905; DRUCKER, TARLE u. GOMEZ, Z. Elektrochem. 19, 8. 1913.

[2]) J. Am. chem. Soc. 34, 1341. 1912; ferner BATES u. VINAL, ebenda 36, 916. 1914. Bis 16 Milliampere/cm² ergab sich keine Störung.

[3]) KARAOGLANOFF, Z. Elektrochem. 11, 488. 1905.

portionale Menge Ferrosalz gebildet, die mit Permanganat titriert wird. Einem Äquivalent (55,8 g) Ferroion entsprechen $96{,}5 \cdot 10^3$ Coulomb.

HITTORFsche Überführungszahl[1]. In einen röhrenförmigen Apparat wird eine Lösung des Elektrolyten gebracht und durch diese eine (mittels Voltameter gemessene) Elektrizitätsmenge geschickt. Hierauf trennt man die Lösung in einzelne Schichten und ermittelt durch Analyse die Änderung der Menge (nicht der Konzentration) der fraglichen Ionen in der Anoden- und Kathodenschicht. Wenn die betreffenden Ionen durch die Elektrodenvorgänge eine Zu- oder Abnahme erleiden, so müssen diese quantitativ bekannt sein, damit man sie in Rechnung ziehen kann. Diese Bedingung ist meist schwieriger zu erfüllen, als man a priori anzunehmen geneigt ist.

Die Elektrodenschichten müssen so groß gewählt sein, daß die Trennungsfläche in ein Gebiet noch unveränderter Lösung fällt. Um sich von der Erfüllung dieser Bedingung zu überzeugen, analysiert man eine oder besser mehrere an die Elektrodenschichten angrenzende „mittlere" Schichten, deren Zusammensetzung keine Änderung erlitten haben darf. Die Elektrodenschichten können um so kleiner gewählt werden, je kürzer der Versuch dauert.

Auch in anderer Hinsicht ist die Verkürzung der Versuchsdauer vorteilhaft. Infolge der unvermeidlichen Temperaturschwankungen kann innerhalb der Flüssigkeit durch Strömungen Vermischung eintreten, welche die Bestimmung der Überführungszahl natürlich fälscht. Es ist dies eine der wesentlichsten Fehlerquellen bei Überführungsmessungen. Durch Einstellen des Apparates in ein großes Wasserbad[2], durch Einschalten von Querwänden aus feinmaschigem Seidengewebe (HITTORF), durch Vergrößerung des Querschnittes der Elektrodenräume (JAHN), endlich durch Abkürzung der Versuchsdauer kann die Gefahr der konvektiven Vermischung verringert werden. Es muß beachtet werden, daß die Abkürzung der Versuchsdauer die Verwendung stärkerer Ströme voraussetzt und diese wiederum durch Erwärmung der Flüssigkeit die Vermischung befördern können.

[1] Vgl. HITTORF, OSTWALDS Klassiker, Bd. 21 u. 23, Z. physikal. Ch. 39, 612. 1902. Literatur und Zahlenmaterial: LUTHER in WINKELMANNS Handbuch, Bd. IV, S. 868. 1905; MACBAIN, Pr. Washington Ac. 9, 1907; NOYES u. FALK, J. Am. chem. Soc. 33, 1437. 1911. Spätere Ergebnisse größtenteils in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 5. Aufl., I. Ergänzungsband, 1927.

[2] Temperaturschwankungen selbstregulierender Thermostaten können unter Umständen die Vermischung befördern. Über Mittel, die Schwankungen zu verringern, siehe S. 125f. Ein Zimmer von konstanter Temperatur ist einem gewöhnlichen Thermostaten vorzuziehen.

Da die Wanderungen der Ionen im Innern des Elektrolyten von den Elektrodenvorgängen unabhängig sind, da ferner zur Ermittlung der Überführungszahl die Kenntnis der Änderung der einen Elektrodenschicht genügt, so kann man sich sehr häufig die Aufgabe technisch erleichtern. Man kann z. B. an der Anode ein fremdes Metall (in vielen Fällen ist amalgamiertes Cadmium brauchbar) sich lösen lassen und so eine Sauerstoffausscheidung vermeiden; man kann ferner die störende Wasserstoffentwicklung an der Kathode (bei Säuren, Basen und vielen Salzen) dadurch umgehen, daß man als Kathode eine Bleisuperoxyd-, Mangansuperoxyd- oder Kupferoxydplatte (aus Akkumulator, Leclanché- resp. Cupron-Element) nimmt, oder die Kathode z. B. mit einer konzentrierten Kupfersalzlösung umgibt.

Bei Säuren kann man auch ein gasfreies Palladiumblech als Kathode, ein wasserstoffbeladenes als Anode mit gutem Erfolge verwenden[1]), für Chloride eignet sich als Kathode sehr gut mit Chlorsilber bedecktes Silber, als Anode, doch nur für geringe Stromdichte, metallisches Silber. Zink und Cadmium als Anoden sind nicht ganz zuverlässig (Nebenreaktionen).

Fig. 526. Überführungsapparat für Zunahme an der Anode

Die verschiedenen Apparate unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der Trennung der einzelnen Schichten. Apparate mit Membranen, die ein bequemes Trennen gestatten, sind nicht immer anwendbar (Hittorf, l. c.). Man muß dann durch vorsichtiges Ablaufenlassen die einzelnen Schichten ohne Vermischen zu trennen versuchen oder durch geeignete Vorrichtungen: Hähne, Schliffe, Stöpsel usw. die Trennung vornehmen[2]).

Der in Fig. 526 abgebildete Apparat, der eine Abänderung des Apparates von Loeb und Nernst ist, hat sich als brauchbar erwiesen, falls keine Gasentwicklung oder Fällung eintritt und die an der Elektrode

[1]) Vgl. Drucker u. Krsnjavi, Z. physikal. Ch. 62, 731. 1908.

[2]) Über geeignete Apparate vgl. insbesondere Rieger, Z. Elektrochem. 7, 863; Hittorf, Z. physikal. Ch. 34, 388. 1900; Nordström, Z. Elektrochem. 13, 35. 1907; Washburn, Z. physikal. Ch. 66, 513. 1909; Noyes u. Sammet, Z. physikal. Ch. 43, 49. 1903; Hopfgartner, Z. physikal. Ch. 38, 127. 1901; Falk, J. Am. chem. Soc. 32, 1555. 1910; Riesenfeld u. Reinhold, Z. physikal. Ch. 68, 440. 1910.

entstehende Lösung dichter ist als die ursprüngliche[1]); es ist gut, die unteren Enden der Röhren mit Erweiterungen zu versehen (s. o.). Man setzt die Elektroden ein, füllt den linken Schenkel bis zum Verbindungsrohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, in den rechten etwa bis *a—b* mit irgendeinem Elektrolyten in spezifisch schwerer Lösung, der einen bequemen Elektrodenvorgang bietet; endlich gießt man in den rechten Schenkel vorsichtig die zu untersuchende Flüssigkeit (vgl. S. 686, Anm. 1), bis das Verbindungsrohr gefüllt ist. Nach Beendigung des Stromdurchganges läßt man durch den Hahn zunächst die veränderte Elektroden- etwa bis *c—d* in ein gewogenes Gläschen ab, dann getrennt die „mittlere Schicht". Soll der Versuch im Thermostaten ausgeführt werden, so dient zum Absaugen der Flüssigkeit ein S-förmiges Rohr, welches in Fig. 526 punktiert gezeichnet ist.

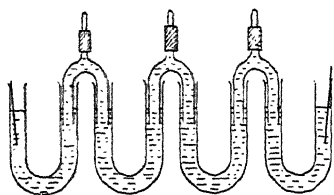



Fig. 527. Überführungsapparat mit Heberverbindung

Für den Fall, daß an den Elektroden Gase bzw. Niederschläge entstehen, kann der Fig. 527 abgebildete Apparat dienen. Nach Beendigung des Versuchs wird zunächst der Hahn am mittelsten Heber geöffnet, dann die beiden anderen. Der Inhalt der beiden mittleren U-Röhren bildet die „mittlere" unveränderte Schicht.

Die E. K., welche für einen Überführungsversuch erforderlich ist, ist wegen des meist sehr großen Widerstandes der Flüssigkeitssäule erheblich. Da es auf absolute Konstanz des Stromes nicht ankommt, so kann man die Lichtleitung (meist 110 Volt) nach Einschalten passender Widerstände verwenden, oder, wo eine solche nicht vorhanden, eine der S. 475 beschriebenen Batterien.

Die Berechnung der Versuche erhellt am besten aus einigen ausführlich durchgerechneten Beispielen, bei denen vorausgesetzt ist, daß durch Analyse der „mittleren" Schicht gefunden war, daß die Trennungsfläche in einem Gebiet unveränderter Lösung liegt.

1. Überführung von Silber- und Nitration in $^1/_{20}\,n$ Silbernitrat (durch Analyse der Anodenschicht). Der verwendete Apparat ist Fig. 526; in das rechte Rohr unten kommt konzentrierte Kupfernitratlösung mit einer Kupferkathode. Die Anode besteht aus einem nach S. 686 frisch

[1]) Für den anderen Fall dient eine etwas modifizierte Form; vgl. DRUCKER u. KRSNJAVI, Z. physikal. Ch. **62**, 731. 1908; DRUCKER, Z. Elektrochem. **19**, S. 799. 1913. Kritischer Vergleich verschiedener Formen bei KRSNJAVI, Diss. Leipzig 1908.

galvanisch versilberten Silberdraht. Durchschnittliche Stromstärke 10 Milliampere. Versuchsdauer 2 Stunden. Zur Messung der Elektrizitätsmenge dient das S. 685 beschriebene Silbertitrationsvoltameter.

Vor dem Versuch verbrauchten 12,31 g Silberlösung 26,56 cm^3 einer genau $^1/_{50}\,n$ Rhodankaliumlösung. 1 g Wasser enthält also 0,00739 g Silbernitrat.

Die nach dem Versuch abgelassene Anodenflüssigkeit wog 23,38 g und verbrauchte 69,47 cm^3 Rhodanlösung, entsprechend 0,2361 g Silbernitrat. Die Lösung enthielt also 23,14 g Wasser, in welchem vor dem Versuch 0,1710 g Silbernitrat enthalten waren. Die Zunahme beträgt also 0,0651 g Silbernitrat oder 0,000383 Äquiv. Silber resp. NO_3. Zur Titration des Voltameterinhaltes wurden 36,16 cm^3 Rhodanlösung (entsprechend 0,000723 Äquiv. Silber) verbraucht. Dieser Menge ist die gesamte Elektrizitätsmenge proportional. Die gleiche Menge Silber hat sich an der Anode des Überführungsapparates aufgelöst. Da die gemessene Zunahme aber nur 0,000383 Äquiv. beträgt, so sind (0,000723 — 0,000383 =) 0,000340 Äquiv. Silber fortgewandert. Die Überführungszahl des Silbers ist mithin $\frac{0,000340}{0,000723} = 0,470$ die des Nitrations $\frac{0,000383}{0,000723} = 0,530$. Untersucht man nach S. 17 den Einfluß eines Titrationsfehlers von $\pm$ 0,05 cm^3 auf das Endergebnis, so findet man den Fehler des Resultats zu 0,6%, und zwar ergibt sich, daß im obigen Beispiel der Fehler zum größten Teil aus der Unsicherheit der Gehaltsbestimmung der ursprünglichen Lösung stammt. Durch etwaige konstante Fehler, z. B. Bildung von Silbersuperoxyd, wird der Fehler noch vergrößert.

Einfacher, aber weniger genau kann folgendermaßen gerechnet werden: Die 23,38 g Anodenflüssigkeit hätten vor dem Versuch $(23,38 \times 26,56):12,31 = 50,45$ cm^3 Rhodanlösung verbraucht. Die tatsächliche Zunahme entspricht (69,47 — 50,45) = 19,02 cm^3 Rhodanlösung. Der durch den Anodenvorgang hinzugekommenen Menge entsprechen 36,16 cm^3 Rhodanlösung, also der fortgewanderten Silbermenge (36,16 — 19,02) = 17,14 cm^3 Rhodanlösung. Die Überführungszahl des Silbers in $^1/_{20}\,n$ Silbernitrat ist mithin $\frac{17,14}{36,16} = 0,474$; die des Nitrations 1 — 0,474 = 0,526.

2. Überführungszahlen von Chlor- und Kaliumion in etwa $^1/_2\,n$ Kaliumchlorid (durch Analyse der Anodenschicht). Apparat Fig. 526. Die Anode besteht aus amalgamiertem Cadmium, die Kathode, wie oben, aus Kupfer in Kupfersulfat oder -nitrat.

Im Voltameter hatten sich 0,4176 g = 0,003870 Äquiv. Silber niedergeschlagen. Die Anodenflüssigkeit wog 25,211 g und enthielt 0,5240 g

= 0,01476 Äquiv. Chlor, wie durch Analyse ermittelt wurde. Ferner war darin die durch den Strom gelöste Cadmiummenge von 0,003870 Äquiv. = 0,2167 g Cadmium, mithin (0,01476 — 0,003870) = 0,01089 Äquiv. = = 0,4258 g Kalium enthalten. Das Gewicht des Wassers in der Anodenflüssigkeit betrug nach obigem 24,044 g; in dieser Menge waren vor dem Versuch je 0,01281 Äquiv. Chlor und Kalium enthalten. Folglich hinzugekommen (0,01476 — 0,01281) = 0,00195 Äquiv. Chlor. Da die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge 0,003870 Äquiv. entspricht, so ist die Überführungszahl des Chlors in Chlorkalium $= \frac{195}{387} = 0{,}504$, die des Kaliums $= 1 - 0{,}504 = 0{,}496$.

3. Überführungszahlen von Kupfer- und Sulfation in etwa $^1/_2 n$ Kupfersulfat durch Analyse der Anodenflüssigkeit. Apparat Fig. 526 mit Platinkathode und galvanisch frisch verkupferter Platinanode; das Gewicht des Kupferniederschlages ist bekannt. Die Analyse der Anodenschicht darf sich nicht auf das in der Lösung vorhandene Kupfer beschränken, da in neutralen Kupfersulfatlösungen an der Anode (wie an der Kathode) leicht Kupferoxydul (unter Bildung freier Säure) entsteht.

Nach der Elektrolyse bestand die Anodenflüssigkeit aus 50,11 g Wasser, 0,02869 Äquiv. $^1/_2$ SO_4'' und 0,02857 Äquiv. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$[1]). Auf der Elektrode war insgesamt Kupfer (metallisch und als Oxydul) 2,0565 g = 0,06467 Äquiv. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$. Vor der Elektrolyse waren in 50,11 g Wasser je 0,02547 Äquiv. $^1/_2$ SO_4'' und $^1/_2$ Cu. Auf der Elektrode waren 2,2063 g = 0,06938 Äquiv. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$. Fortgewandert (0,06938 + 0,02547) — (0,06467 + 0,02857) = 0,00161 Äquiv. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$; hinzugewandert (0,02869 — 0,02547) = 0,00322 Äquiv. $^1/_2$ SO_4''. Die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge entspricht 0,00161 + 0,00322 = 0,00483 Äquiv. Die Überführungszahl des Kupfers ist $\frac{161}{483} = 0{,}333$, die des Sulfations $\frac{322}{483} = 0{,}667$.

In ganz ähnlicher Weise wird die Rechnung für die Kathodenflüssigkeit angesetzt.

Der Nenner der obigen Brüche kann natürlich wieder mittels eines Voltameters bestimmt werden. Es genügt dann die Ermittlung entweder der fortgewanderten Kupfermenge oder der zugewanderten Sulfationmenge. Letzteres ist technisch einfacher, da man sich auf die Analyse der Flüssigkeit beschränken kann, vorausgesetzt, daß sich auf der Elektrode kein festes (basisches) Sulfat absetzt.

---

[1]) Mithin 0,00012 Äquiv. H.

Genauigkeit der Überführungsmessung. Bei der Hittorfschen Methode hängt die Zuverlässigkeit bei korrektem Verlaufe des Versuches und einwandfreiem Verhalten der Elektroden von der analytischen Präzision und der Größe des Effektes ab, die ihrerseits je nach dem Falle zu wählen ist. Untersucht man etwa KCl, so erhält man an Kathode und Anode fast gleichgroße Effekte, elektrolysiert man aber HCl mit Cd-Anode und läßt den Wasserstoff an der Kathode entweichen, so verhält sich die Aciditätsabnahme an der Kathode zu der an der Anode wie $0,17 : 0,83 \approx 1 : 5$, d. h. der Effekt wird an der Anode genauer bestimmbar sein. Die Erhöhung des absoluten Effektes kann durch längere Versuchsdauer erzielt werden, damit aber steigt die Gefahr des Ausgleiches der Änderungen durch Diffusion, erhöht man aber die Stromstärke, so steigt die Stromwärme und damit die Gefahr der Konvektion, die bei Überführungsmessungen eine der Hauptfehlerquellen ist. Vergrößerung des Apparates durch Verlängerung wirkt der Diffusionsgefahr entgegen, verlangt aber höhere Spannung und das verursacht Anwachsen der Stromwärme, Vergrößerung des Querschnittes vermindert die Erwärmung, erhöht aber die Konvektionsgefahr.

Hiernach ergeben sich folgende allgemeine Regeln:

Analytische Genauigkeit und Effekt sollen möglichst groß sein.

Der Querschnitt der Strombahn sei, wenn irgend möglich, durchweg konstant, muß aber an irgendeiner Stelle verengt werden, so ist diese möglichst hoch zu legen. Die Länge der Strombahn (in Zentimeter) sei für genaue Versuche etwa 30mal so groß wie der Querschnitt (in Quadratzentimeter).

Die Versuchsdauer betrage nicht weniger als eine Stunde und nicht mehr als fünf.

Erhöhung des Effektes soll — besonders bei verdünnten Lösungen — möglichst nicht durch Erhöhung der Stromstärke, sondern der Versuchsdauer oder auch Verkleinerung des Elektrodenraumes bewirkt werden.

Die Stromdichte an den Elektroden darf nie so groß werden, daß neben dem verlangten Elektrodenvorgang noch ein anderer auftritt. Dies ist besonders wichtig bei verdünnten Lösungen.

Elektroden, an denen Konzentrationszunahme erfolgt, müssen ganz unten liegen, sinkt aber die Konzentration an einer Elektrode, so ist diese oben anzubringen.

Bei großen Effekten sind mindestens drei, besser fünf Mittelschichten zu analysieren. Die mittelste darf keine Veränderung zeigen; finden sich in den übrigen Änderungen, so sind diese zu dem Elektrodeneffekt derselben Seite zu addieren.

Beispielsweise sei der Fall besprochen, daß 0,02 n KCl mit Zinkanode und Chlorsilberkathode untersucht und eine Genauigkeit der Überführungszahl auf 1% verlangt werde.

Hier müssen zunächst beide Elektroden tief liegen (vgl. etwa den Apparat Fig. 526, an dem unten beiderseits je ein Hahn anzubringen ist). Die Analysengenauigkeit betrage 0,1%, sind also die in 20 cm³ enthaltenen $20 \cdot 0{,}02 \cdot 10^{-3} = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ Äquiv. auf $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ Äquiv. genau bestimmbar, so ist ein Effekt von $0{,}04 \cdot 10^{-3}$ Äquiv. nötig. Dazu sind, da die Überführungszahl rund 0,5 beträgt[1]), $0{,}08 \cdot 10^{-3}$ Äquivalententladungen gleich $0{,}08 \cdot 10^{-3}$ mal $96{,}5 \cdot 10^{-3} = 7{,}7$ Coulomb durchzusenden. Bei der Versuchsdauer von einer Stunde wäre also die Stromstärke $\frac{7{,}7}{3{,}6 \cdot 10^3} \approx 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ Ampere zu wählen. Hat die Lösung im Rohr eine Gesamtlänge von 60 cm und einen konstanten Querschnitt von 2 cm², so beträgt ihr Widerstand bei Zimmertemperatur[2]) $\frac{60}{2} \cdot \frac{1}{2{,}4 \cdot 10^{-3}} = 1{,}2 \cdot 10^4$ Ohm. Demnach ist die Spannung $1{,}2 \cdot 10^4 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-3} = 25$ Volt anzulegen. Es werden dann $25 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mal $0{,}42 = 0{,}022$ cal/sec. entwickelt. Da die Wärmekapazität der Flüssigkeit $2 \cdot 60 = 120$ cal/Grad beträgt, so erfolgt pro Sekunde eine Erwärmung um rund 0,0002°; oder während des ganzen Versuches 0,7°. In Wirklichkeit wird die Wärmemenge natürlich rasch nach außen abgegeben[3]), aber es entsteht ein radiales Temperaturgefälle, das Konvektionswirbel verursachen kann. Nach solchen Überlegungen sind die günstigsten Bedingungen zu wählen. Je besser die Vermischungsgefahr vermieden wird, desto größer darf man den Effekt machen.

Bestimmung der Wanderungsrichtung. In vielen Fällen ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob ein bestimmter Stoff Kation resp. Bestandteil eines Kations oder Anion resp. Bestandteil eines Anions ist. In solchen Fällen genügt häufig ein qualitativer Überführungsversuch.

Die Bestimmung der Wanderungsrichtung ist prinzipiell von der quantitativen Bestimmung der Überführungszahl nicht verschieden[4]), nur braucht man sich um die „mittlere" Schicht nicht zu kümmern. Der Apparat (ähn-

[1]) Bei starken Säuren sind die beiden Überführungszahlen etwa 0,17 und 0,83, der Kathodeneffekt kann also entsprechend kleiner sein als hier, der Anodeneffekt dagegen größer.

[2]) Vgl. Tab. auf S. 617, Kap. 16.

[3]) Die Erwärmung der Flüssigkeit hat auf die Überführungszahl meist keinen erheblichen Einfluß (vgl. S. 695).

[4]) Über eine einfache Methode bei gefärbten Ionen siehe NERNST, Z. Elektrochem. 3, 309. 1907; DITTRICH, Z. physikal. Ch. 29, 481. 1899.

lich wie Fig. 527) kann also aus nur zwei U-Röhren oder Bechergläsern bestehen, die durch ein Heberrohr verbunden sind. Nach Beendigung des Versuchs wird durch Analyse die Zu- oder Abnahme der Menge des fraglichen Stoffes in beiden Gläsern ermittelt[1]).

Die Verwendung von Membranen und Diaphragmen ist auch hier so weit wie möglich zu vermeiden[2]).

Abhängigkeit der Überführungszahl von Temperatur und Konzentration. Da die Messungen bei etwas erhöhten Temperaturen mit größeren Fehlern behaftet sind, hat man die Temperaturabhängigkeit der Überführungszahlen noch nicht genau feststellen können. Sie ist nicht sehr groß und läßt sich für hohe Verdünnungen näherungsweise aus den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten beider Ionen berechnen. So findet man z. B. bei 18° den Kationwert für KCl:

$$n_{18} = \frac{64,4}{64,4 + 65,5} =$$

und für 25°

$$n_{25} = \frac{74,6}{74,6 + 75,5} =$$

für Salzsäure dagegen eine größere Abhängigkeit:

313

Die meisten Werte der Temperaturabhängigkeit liegen zwischen diesen beiden, d. h. zwischen 0 und $^1/_2$% pro Grad[3]).

Die Konzentrationsänderung hat in manchen Fällen geringen, in anderen sehr großen Einfluß. So zeigt KCl in hoher Verdünnung 0,496 für das Kation, in normaler Lösung etwa 0,490 bis 0,480, dagegen LiCl in hoher Verdünnung 0,331, in 0,2 normaler Lösung aber 0,302. Noch höhere Abhängigkeiten sind festgestellt (z. B. CdJ_2).

Die Ursache liegt entweder in der Bildung komplexer Ionen (oder Zwischenionen wie $BaCl^{\cdot}$) oder in der von Hydraten, da dann ein Teil des Wassers im Strome mittransportiert wird. Die „moderne" Theorie der Elektrolyte

[1]) Vgl. KREMANN, Z. anorg. Ch. 33, 99. 1903.

[2]) Vgl. NOYES u. BLANCHARD, Z. physikal. Ch. 36, 5. 1901; CALVERT, ebenda 38, 535. 1901; STEELE, ebenda 40, 689; ABEGG u. GAUS, ebenda 40, 737. 1902; DENISON, ebenda 44, 575. 1903; HITTORF, ebenda 38, 612. 1902; 43, 239. 1903.

[3]) Hierbei ist immer das Ion mit der größeren Beweglichkeit gemeint, z. B. $H^{\cdot}$ in HCl, OH' in KOH.

ersetzt die Annahme der komplexen Ionen, deren jedes eine in verdünnter Lösung konstante Beweglichkeit hat, durch die einer konzentrationsvariablen Änderung der Beweglichkeiten infolge gegenseitiger Wirkung der Ladungen.

Die Mitführung des Wassers kann nach Nernst[1]) gemessen werden, wenn man einen indifferenten Stoff in bekannter Konzentration zusetzt, der im Stromgefälle nicht mit wandert. An der Elektrode, zu der durch die hydratierten Ionen ein Überschuß von Wasser hingebracht wird, muß sich dann eine Konzentrationsabnahme des Zusatzes zeigen. Dadurch erhält man die Differenz der Hydratierung der positiven und der negativen Ionen.

Die Überführungszahl, welche man mit Berücksichtigung dieses Effektes findet oder finden müßte, heißt die „wahre", die andere die „Hittorfsche".

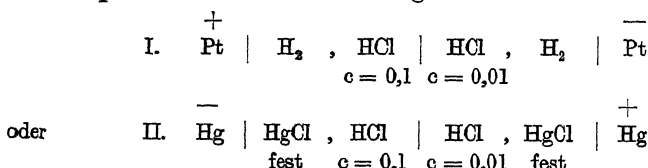
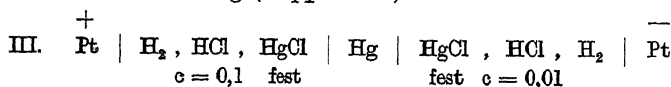
Ermittlung der Überführungszahl auf elektrometrischem Wege. Nach Helmholtz[2]) besteht eine Beziehung der Überführungszahl zur elektromotorischen Kraft eines reversiblen Elementes „mit Überführung" und „ohne Überführung" (vgl. S. 561 f.).

Beispiel: Kette mit Überführung

I. $\overset{+}{Pt}$ | H_2 , HCl (c = 0,1) | HCl (c = 0,01) , H_2 | $\overset{-}{Pt}$

oder II. $\overset{-}{Hg}$ | HgCl (fest) , HCl (c = 0,1) | HCl (c = 0,01) , HgCl (fest) | $\overset{+}{Hg}$

Kette ohne Überführung (Doppelkette)

III. $\overset{+}{Pt}$ | H_2 , HCl (c = 0,1) , HgCl (fest) | Hg | HgCl (fest) , HCl (c = 0,01) , H_2 | $\overset{-}{Pt}$

Die drei Spannungen ergeben (ohne Beachtung der Spannungsrichtung)

$$\frac{\pi_1}{\pi_3} = n_{Cl} \qquad \frac{\pi_2}{\pi_3} = n_H \qquad \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{n_{Cl}}{n_H}$$

Aus je zwei Spannungen erhält man also beide Überführungszahlen, da $u_H + v_{Cl} = 1$.

Zur Anwendung dieser Methode müssen die Spannungen sehr genau bekannt sein. Im vorliegenden Falle beträgt π_1 weniger als 0,02 Volt, um also damit die Überführungszahl n_{Cl} auf 1% ihres Wertes sicher berechnen zu können, muß π_1 auf 0,0002 Volt genau bestimmt werden.

[1]) Nachr. Akad. Göttingen, 1900, 1. Weitere Literatur bei Riesenfeld u. Reinhold, Z. physikal. Ch. 66, 672. 1909; ferner Baborovsky, Rec. Trav. chim. 42, 279, 533. 1923; Chem. Listy 21, 227. 1927.

[2]) Ges. Abh. 1, 840. Weitere Literatur in den Lehrbüchern der Elektrochemie.

Diese Berechnung ist nur dann streng richtig, wenn die Überführungszahlen nicht mit der Konzentration veränderlich sind. Dies trifft auch in verdünnten Lösungen niemals ganz genau zu, doch ist die Veränderlichkeit dann meist nicht sehr groß[1]).

„Direkte" Bestimmung der Überführungszahl. Wenn man eine Lösung nicht direkt an die Elektroden grenzen läßt, sondern an eine andere, deren Ionen langsamer wandern, so entsteht bei Stromdurchgang eine Grenze, welche sich im Stromgefälle verschiebt und quer zur Stromrichtung von der Seite her an der verschiedenen Lichtbrechung der Lösungen erkannt werden kann. Die Theorie des Stromtransportes ergibt für diesen Fall, daß die Geschwindigkeit ein Maß für die Ionenbeweglichkeiten darstellt, und genaue Messungen haben gezeigt, daß die Ergebnisse scharf reproduzierbar sind und mit denen der Hittorfschen Methode meist gut übereinstimmen. Diese Methode der „wandernden Grenze" (moving boundary) gestattet, wenn man den richtig gebauten Apparat einmal aufgestellt hat, rasches und relativ bequemes Arbeiten, hat jedoch noch nicht sehr allgemeine Anwendung gefunden. Es sei deshalb hier nur auf die wichtigste Literatur verwiesen[2]).

Man erhält nach dieser Methode die „absoluten" Beweglichkeiten U und V von Anion und Kation, d. h. die Geschwindigkeiten, mit denen je 1 Äquivalent durch das Spannungsgefälle von 1 Volt/cm in 1 Sekunde über 1 cm bewegt werden würde. Zwischen diesen und den üblichen Beweglichkeiten besteht das Verhältnis $u = U\,96{,}5 \cdot 10^3$.

Überführung in festen Elektrolyten, Schmelzflüssen und nichtwässerigen Lösungen. Man preßt die festen Substanzen zu Zylindern und setzt diese mit den polierten Endflächen aufeinander. Die Elektroden legt man im allgemeinen nicht direkt an, sondern schaltet — etwa wie bei dem S. 690 beschriebenen Überführungsversuche mit $AgNO_3$ eine Kupferlösung mit Kupferelektrode — einen geeigneten Stoff dazwischen, der eine zuverlässige Er-

[1]) Über Näherungsansätze vgl. C. Drucker u. G. Riethof, Z. physikal. Ch. 111, 20. 1924. Die Helmholtzsche Beziehung gilt allgemein zunächst nur bezüglich des Gesamtelektrolyten; die Anwendung auf einzelne Ionen erfordert wie bei der Hittorfschen Methode und der im folgenden Abschnitt beschriebenen eine Annahme über das Dissoziationsschema.

[2]) Die älteren Untersuchungen von Lodge, Orme Masson, Weber u. a., zitiert bei Steele, Z. physikal. Ch. 40, 689. 1902; siehe ferner Kohlrausch, Ann. Physik (3) 62, 209. 1897; Denison u. Steele, ebenda 57, 110. 1907; G. N. Lewis, J. Am. chem. Soc. 32, 862. 1910; McInnes u. Smith, ebenda 45, 2246. 1923; 46, 1398. 1924; McInnes u. Brighton, ebenda 47, 994. 1925; McInnes u. Smith, ebenda 47, 1009. 1925; McInnes, Couperthwaite u. Blanchard, ebenda 48, 1909. 1926; McInnes, Cowperthwaite u. Huang, ebenda 49, 1710. 1927; Smith, ebenda 50, 1904. 1928; Cady u. Longsworth, 1, 1656. 1929; McInnes, Cowperthwaite u. Shedlovsky, ebenda 51, 267. 1929.

mittlung des Elektrodenvorganges zuläßt. Als Anode wählt man demnach ein Metall, das mit den Anionen eine beständige und rein elektrolytisch leitende Verbindung gibt, die Kathode besteht etwa aus einem Jodsilberzylinder mit Platinelektrode.

Nach dem Versuche lassen sich die einzelnen Zylinder leicht voneinander trennen und analysieren. Die Berechnung erfolgt wie bei wässerigen Lösungen[1]).

Bei Schmelzflüssen und nichtwässerigen Lösungen arbeitet man im Prinzip wie bei Wasserlösungen. Praktisch ist auf Verträglichkeit der Objekte mit dem Gefäßmaterial zu achten. Die Wahl des Elektrodenvorganges macht bisweilen Schwierigkeiten.

Elektrochemische Äquivalente. Es werden abgeschieden bzw. aufgelöst durch einen Strom von 1 Ampere (= 1 Coul./sec), folgende Gewichtsmengen in Gramm, Knallgas in Kubikzentimeter unter Normalbedingungen:

	In 1 Sekunde	1 Minute	1 Stunde
Ag	$1{,}11800 \cdot 10^{-3}$	$67{,}080 \cdot 10^{-3}$	4,0248
Cu	$0{,}3293 \cdot 10^{-3}$	$19{,}758 \cdot 10^{-3}$	1,1855
Hg	$1{,}0396 \cdot 10^{-3}$	$62{,}378 \cdot 10^{-3}$	3,7426
Pb	$1{,}0737 \cdot 10^{-3}$	$64{,}422 \cdot 10^{-3}$	3,8653
Knallgas	$0{,}1740_3$	10,442	626,5

Kationüberführungszahlen wichtiger Elektrolyte in hoher Verdünnung bei Zimmertemperatur:

HCl	0,828	HNO_3	0,835
KCl	0,496	H_2SO_4	0,824
NaCl	0,396	KOH	0,270
$AgNO_3$	0,465	NaOH	0,296

Elektrische Temperaturmessung

Sehr hohe und sehr niedrige Temperaturen, sowie kleine Temperaturdifferenzen, wie sie bei kalorimetrischen Bestimmungen, Gefrierpunktserniedrigungen usw. vorkommen, mißt man am bequemsten auf elektrischem Wege entweder mit Hilfe von Widerstandsthermometern oder von Thermoelementen[2]). Auch wo sich das Quecksilberthermometer wegen seiner Masse oder Form als unzweckmäßig erweist, wie zur Temperaturmessung von Körpern geringer Ausdehnung und zur Bestimmung der

[1]) TUBANDT, Z. anorg. Ch. 115, 105. 1920; ferner T. F. PHIPPS u. R. T. LESLIE, J. Am. chem. Soc. 50, 2412. 1928.

[2]) An Spezialwerken seien genannt: F. HENNING, Temperaturmessung. Braunschweig 1915 (Vieweg); KEINATH, Elektr. Temperaturmeßgeräte. München u.

mittleren Temperatur einer Flüssigkeit oder eines Gases, werden die elektrischen Methoden verwendet.

Widerstandsthermometer. Die Widerstandsthermometer beruhen auf der Tatsache, daß der elektrische Widerstand reiner Metalle mit steigender Temperatur zunimmt, und zwar bei Platin etwa um 0,4%, bei Nickel und Eisen in hochreinem Zustande etwa um 0,6% pro Grad.

Die Gestalt der Widerstandsthermometer hängt von den speziellen Versuchsbedingungen ab und kann sehr mannigfaltig sein. Da die praktischen Widerstandsmessungen auf Vergleichen mit anderen Widerständen beruhen, so wird im allgemeinen der von der Temperatur abhängige Widerstand auf einen anderen zu beziehen sein, dessen Temperatur während der Messung konstant zu halten ist. Man kann sich die letztere Aufgabe dadurch erleichtern, daß man die konstanten Vergleichswiderstände aus einem Material herstellt, dessen Temperaturkoeffizient möglichst klein ist. Für „Manganin" und „Konstantan" (vgl. S. 474) ist der Temperaturkoeffizient fast Null.

Die Verbindungen zwischen den einzelnen Zweigen und die Zuleitungen zum eigentlichen Thermometerwiderstand müssen im Vergleich zu letzterem möglichst gut leitend sein. Die gut leitenden Metalle, Kupfer und Silber, haben aber einen starken Temperaturkoeffizienten, so daß es unter Umständen vorteilhaft sein kann, die Verbindungen nicht aus solchen, sondern aus schlechter leitenden Legierungen mit sehr kleiner Temperaturveränderlichkeit herzustellen.

Sämtliche Verbindungsstellen von verschiedenen Metallen müssen zur Vermeidung von Thermokräften durch (Öl-)Bäder auf konstante Temperatur gebracht werden oder so angeordnet sein, daß die Thermokräfte sich gegenseitig kompensieren. Aus diesem Grunde stellt man die Zuleitungen zum Thermometerwiderstand auf beiden Seiten aus demselben Material her. Um die Widerstandsänderungen der Zuleitungsdrähte, welche die Temperaturänderung teilweise mitmachen, zu kompensieren, bringt man dicht neben den Zuleitungsdrähten eine Drahtschleife (sog. Kompensator) aus demselben Material und von denselben Dimensionen an, die in den Zweig eingeschaltet ist, welcher den konstanten Vergleichswiderstand enthält.

Die Widerstandsvergleichung erfolgt entweder nach dem elektrometrischen Kompensationsverfahren, welches S. 596 besprochen ist, oder mittels der WHEATSTONEschen Brückenschaltung. Um etwaige thermoelektrische

1923 (Oldenbourg), diese besonders mit Berücksichtigung technischer Verfahren; ferner W. JAEGER, Elektr. Meßtechnik. 2. Aufl. Leipzig 1922 (J. A. Barth); BURGESS u. LE CHATELIER, Measurement of high Temperatures; HOLBORN, SCHEEL u. HENNING, Wärmetabellen. Braunschweig 1919 (Vieweg).

Kräfte im Galvanometerzweig möglichst unschädlich zu machen, läßt man das Galvanometer bis unmittelbar vor der Messung in sich geschlossen und zählt die Ausschläge von der Ruhelage des in sich geschlossenen Galvanometers. Um die erforderlichen Umschaltungen bequem machen zu können, dient der sog. thermoelektrische Schlüssel (Callendar) aus vier federnden Lamellen (Fig. 528, *S*), die mit isolierenden Knöpfen (Kreise in der Figur) und metallischen Kontakten (schwarze Rechtecke) versehen sind. Die Art der Verwendung geht aus der Figur hervor. Hier sind *a*, *b*, *c*, *d*

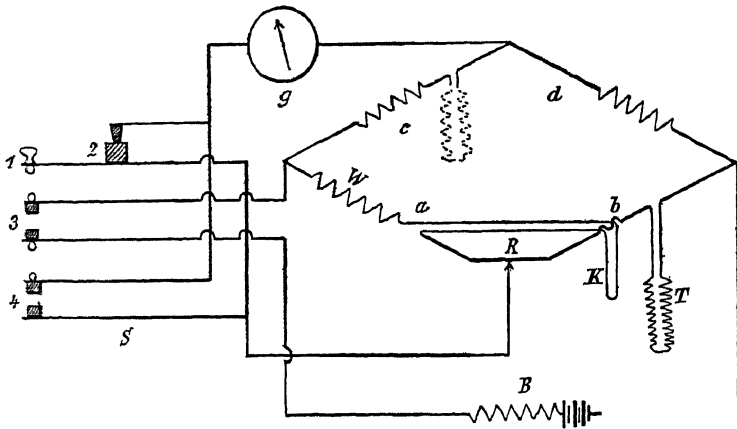



Fig. 528. Thermoelektrischer Schlüssel

die vier Zweige der Wheatstoneschen Anordnung, *T* das Widerstandsthermometer, *W* der konstante Vergleichwiderstand; in demselben Zweige ist der Kompensator *K* eingeschaltet. *B* ist die primäre Stromquelle mit Regulierwiderstand, *R* ein Schleifkontakt, *G* das Galvanometer und *S* der thermoelektrische Schlüssel. Beim Niederdrücken von 1 wird zunächst der Galvanometerkreis bei 2 geöffnet, darauf bei 3 der Hauptstrom geschlossen und endlich bei 4 der Galvanometerkreis wieder geschlossen.

Die Temperaturempfindlichkeit kann verdoppelt werden, wenn zwei gegenüberliegende Zweige gleichzeitig der Temperaturänderung ausgesetzt werden, wie in Fig. 528 durch punktierte Linien angedeutet ist. Dies kommt besonders für Differentialbestimmungen in Betracht.

Die Empfindlichkeit der Instrumente kann natürlich auch vergrößert werden, wenn man ihnen sehr große Widerstände gibt. Sie werden dann aber ziemlich unhandlich. Der Vorteil, den man gewinnt, besteht eigentlich nur in der Verminderung des Einflusses der Zuleitungen und der Möglichkeit, gröbere Meßinstrumente anwenden zu können. Als ungefährer Anhalt kann die Angabe dienen, daß ein Thermometer von rund 50 Ohm bei Ver-

wendung der empfindlichsten Zeigergalvanometer (mit Fadenaufhängung) und einer Strombelastung von 0,002 Ampere auf etwa 0,01 Grad genau messen kann[1]).

Bei sehr kleinen Temperaturänderungen wird man den Ausschlag des Galvanometers ablesen können, statt den Widerstand zu ändern[2]); um dabei den Koeffizienten des Galvanometers jederzeit prüfen resp. bestimmen zu können, bringt man im Thermometerzweige einen kleinen Zuschaltwiderstand an, welcher der größten zu messenden Temperaturänderung entspricht. Die beobachteten Temperaturen stellen sich dann als Verhältnisse von Galvanometerausschlägen dar, deren Einheit der durch den Zuschaltewiderstand hervorgebrachte Ausschlag ist. Die diesem entsprechende Temperatur muß besonders bestimmt werden.

Die bei der Messung in der WHEATSTONEschen Anordnung erzielbare Genauigkeit hängt nach den Angaben in Kap. 14, S. 507 vom absoluten Widerstande des Thermometers, von dem des Galvanometers und von den Widerstandsverhältnissen der Zweige ab. Wenn man[3]) die Zeichen a, b, c, d der Fig. 528 beibehält und a groß gegen b, d klein gegen b macht, so wird cet. par. der durch eine absolute Änderung S von b (Thermometer) maximal erzielbare Ausschlag bei Nadelgalvanometern umgekehrt proportional $\sqrt{b}$, bei Drehspuleninstrumenten vom Widerstande g umgekehrt proportional $\sqrt{g+b}$.

Die Schaltung selbst wird bequem, wenn man, statt das Verhältnis zweier Widerstände zu ändern, nur einen passend kompensiert. Dies ist leicht dadurch zu machen, daß in den Thermometerzweig ein Zusatzwiderstand R gelegt und so abgeglichen wird, daß bei einer bestimmten Bezugstemperatur — etwa 0° — das Galvanometer einsteht. Damit ist zunächst der absolute Widerstand des Thermometers bestimmt. Ändert er sich durch Temperaturverschiebung, so wird R entsprechend vergrößert oder verkleinert. Vorteilhaft ist es hierbei, Schiebewiderstände zu vermeiden und mit Nebenschluß zu kompensieren. Dies läßt sich in verschiedener Weise machen, z. B.[4]) nach Fig. 529 mit den beiden Widerstandskästen R und N.

[1]) Dies zeigt die Anwendung der Brückenformel Kap. 14, S. 507. Es seien z. B. alle vier Brückenwiderstände gleich 50 Ohm, die Stromquelle 2 Volt. Das Galvanometer von 500 Ohm Widerstand lasse $2 \cdot 10^{-5}$ Volt oder $4 \cdot 10^{-8}$ Ampere noch eben ablesen. Ändert sich das Thermometer auf $50 + \alpha$ Ohm, so entspricht der Ablesegenauigkeit ein Wert von $\alpha = 0{,}002$ Ohm oder, bei 0,4% für 1°, etwa 0,01°.

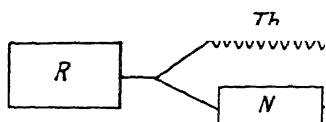
[2]) Vgl. z. B. DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, Z. physikal. Ch. **90**, 513. 1915; H. HAUSRATH, Diss. Göttingen 1901.

[3]) Vgl. P. GEELS u. A. MICHELS, Versl. Ak. Amsterdam **36**, 1332. 1927; ferner W. JAEGER, Elektr. Meßtechnik.

[4]) Vgl. DRUCKER, Z. physikal. Ch. **130**, 673. 1927.

Ist $Th = 40$ Ohm der Widerstand des Thermometers und soll der ganze Brückenzweig konstant auf 50 Ohm gehalten werden, so gilt $50 = R + Th \dfrac{N}{Th + N}$. Macht man $R = 10$, so ist zunächst $N = \infty$; steigt die Temperatur um 1°, d. h. Th auf 40,16 Ohm, so folgt, daß man $N = 1004$ Ohm machen muß. Dies ist also leicht auch mit der sprunghaften Veränderung im Widerstandskasten auf 0,1% seines Wertes genau einzustellen, mithin die Temperatur**veränderung** auf 0,001° genau zu messen. Würde man R ganz weglassen, so könnte man nur nach einer Richtung, der der abnehmenden Temperatur, kompensieren. Je näher R an $50 - Th$ liegt, desto weniger genau braucht man N einzustellen. Man wird also bei großen Temperaturintervallen auch R passend ändern.

Fig. Kompensation mit Nebenschluß

Der Vorteil dieser Art der Kompensation liegt darin, das nur für R und N, anderen Brückenarmwiderstände Präzisionsrheostaten erforderlich sind und auch ein Fehler von N nur geringen Einfluß hat. Dadurch erleichtert man auch die praktische Erfüllung der Bedingungen für die Größe der Widerstände der anderen Zweige, unter denen maximale Meßempfindlichkeit erzielt wird.

Steigerung der Empfindlichkeit kann man durch Vergrößerung der Betriebsspannung E erzielen. Die überhaupt zulässige Belastung bestimmt sich aber nicht nur durch die eine Forderung, daß sie den Draht nicht schädigen darf, sondern wird noch wesentlich vermindert durch die zweite, **daß das Thermometer möglichst nicht wärmer werden soll als das zu messende Objekt.** Demnach kommen Wärmeableitung vom Thermometer und Wärmekapazität der Umgebung (Bad) in Betracht. Es würden also am besten Thermometerwiderstand und Betriebsspannung so klein zu wählen sein, als die Empfindlichkeit des Galvanometers (bei bestimmter Genauigkeit des Ergebnisses) erlaubt. Eine untere Grenze ist hier durch sekundäre Umstände (Übergangswiderstände, Thermokräfte) gezogen. In Flüssigkeiten wird die Stromwärme rasch abgeleitet, in Gasen kann sie merklich stören[1]).

Der Widerstand kann auch mit Wechselstrom (und Telephon) gemessen werden. Die Thermokräfte kommen dabei nicht oder kaum zur Geltung, jedoch können Selbstinduktion und Kapazität der Thermometer stören.

[1]) Zur theoretischen Untersuchung dieses Effektes vgl. A. MICHELS u. P. GEELS, Versl. Akad. Amsterdam **36**, 1342. 1927.

Formen des Widerstandsthermometers. Das eigentliche Widerstandsthermometer besteht meist aus Eisen-, Nickel- oder Platindraht; besonders Platin hat sich bewährt, das für höhere Temperaturen (bis etwa 1300°) allein in Betracht kommt. Es muß sehr rein sein und wird vor dem Gebrauch (elektrisch) ausgeglüht. Man wird den Widerstand aus praktischen Gründen groß wählen, also dünne, lange Drähte und Bänder verwenden. Für Messungen bei Temperaturen unter 500° wickelt man den Draht auf einen Glas- resp. Glimmerrahmen oder ein Glimmerkreuz. Soll das Thermometer in leitenden Flüssigkeiten verwendet werden, so muß der Draht isoliert werden, wozu in erster Linie echter japanischer Lack, ferner auch Kautschuklösung und Zaponlack, eventuell auch Schellack geeignet sind.

Bei höheren Temperaturen muß der Platindraht sorgfältig vor der Einwirkung von Flammengasen, sowie vor der Berührung mit siliciumhaltigen Stoffen geschützt werden. Für einen großen Temperaturbereich brauchbar ist das in Quarzglas eingeschmolzene Platinwiderstandsthermometer der Firma HERAEUS (Hanau), das auch von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht wird[1]).

Gut bewährt hat sich die analoge BECKMANNsche Anordnung[2]) (Fig. 530), bei welcher der Platindraht in Glas eingeschmolzen ist.

Fig. 530. Eingeschmolzenes Widerstandsthermometer

Nächst Platin ist, besonders für Temperaturen unterhalb seines Umwandlungspunktes (360°), Reinnickel ein geeignetes Material[3]), da es den größten Temperaturkoeffizienten hat (bis 0,6% pro Grad). Soll es in der Form Fig. 530 auf Glas gewickelt verwendet werden, so muß es außerhalb an durch die Wand geschmolzenem Platindraht befestigt werden, da sonst die Durchführung nicht zuverlässig wird. Man überzieht dann die fertige Wicklung mit Japanlack. Für sehr tiefe Temperaturen hat man Bleidraht[4]) ver-

[1]) Vgl. Z. Instr. **27**, 116. 1907; WIGAND, Z. physikal. Ch. **63**, 285. 1908.

[2]) BECKMANN u. WAENTIG, Z. anorg. Ch. **67**, 29. 1910; ferner DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, l. c.

[3]) Als Reinnickeldraht, im Vakuum geschmolzen, von HERAEUS zu beziehen; dieses Material enthält ca. 0,5% Mangan, gibt aber nur etwa 0,35% pro Grad.

[4]) NERNST, Ann. Physik (4) **36**, 395. 1911; HENNING, Z. Instr. **34**, 116. 1914. Vgl. weiterhin HOLBORN, SCHEEL u. HENNING, „Wärmetabellen" (s. o.), auch bezüglich anderer Metalle, sowie HENNING, Temperaturmessung (s. o.). Der Bleidraht kann nach Kap. 6, S. 176 hergestellt werden, er wird auch — umsponnen — geliefert von Mechaniker HÖNOW, Berlin, Bunsenstraße 1.

wendet, doch ist dieses Material schwerer gleichmäßig herzustellen. Unterhalb —180° ist es dem Platin vorzuziehen, weil die Kurve glatter verläuft[1]).

Gute Drähte aus reinem Platin oder Nickel geben sehr brauchbare Instrumente, deren Angaben sich in langen Zeiträumen nur wenig ändern. Unreines Metall ist meist etwas weniger zuverlässig. Es empfiehlt sich jedenfalls die auf Glas oder Quarz straff gewickelten Drähte nach Fig. 530 öfter nachzuprüfen oder wie Quecksilberthermometer künstlich zu altern.

Ungeschützte Drähte müssen natürlich mittels einer Hülle vor chemischem Angriff bewahrt werden. (Geeignet ist ein Anstrich von echtem japanischem Lack oder Bakelit, jedoch nicht für hohe Temperaturen.) Die bei Quecksilberthermometern besonders unsichere Fadenkorrektur (siehe S. 105) fällt hier ganz fort, es soll aber das Instrument so tief in das Bad reichen, daß die Lötstellen der Zuführungsdrähte gleiche Temperatur haben. Die Temperaturänderung soll nicht sehr rasch erfolgen und die Meßstromstärke nicht größer als nötig sein.

Eichung von Widerstandsthermometern. Die Widerstandsthermometer müssen vor dem Gebrauch in bezug auf einige Temperaturpunkte, innerhalb deren die zu messenden Temperaturen liegen, graduiert werden. Zur Eichung dienen anderweit bestimmte Siede- und Schmelzpunkte (siehe Kap. 4, S. 114), oder man führt eine Vergleichung mit geprüften Thermometern aus. Es wird dies dadurch erforderlich gemacht, daß die Abhängigkeit des Widerstandes w von der Temperatur keine streng lineare ist; eine Gleichung $w = a + bt + ct^2$ oder $t = \alpha + \beta w + \gamma w^2$ pflegt zu genügen.

Die gewonnenen Eichwerte stellt man mittels einer quadratischen, bei sehr großen Temperaturgebieten auch einer kubischen Interpolationsformel dar.

Bei sehr tiefen Temperaturen versagen diese Formeln und die Eichung selbst verliert an Genauigkeit, wegen der dort stattfindenden starken Abnahme des Widerstandes der Metalle (KAMERLINGH-ONNES)[2]).

Für die graphische Interpolation verfährt man zweckmäßig so, daß man nicht die Beziehung zwischen w und t aufträgt, sondern nur die Abweichung von der linearen Beziehung; man wählt für diesen Zweck einen passenden Koeffizienten β, am besten so, daß für den höchsten Wert des beabsichtigten Temperaturumfanges die Abweichung Null ist, wobei

---

[1]) Zusammenstellung der neuesten Daten bei A. EUCKEN, Handb. d. Experim.-Physik, VIII, 1, S. 64. Über ein sehr kurzes und dünnes ($2\,\mu$) Pb-Instrument vgl. G. F. TAYLOR, Physic. Rev. (2) 26, 84. 1925.

[2]) Bezüglich dieser „Supraleitfähigkeit“ vgl. die Arbeiten des Leidener Laboratoriums und der P. T. Reichsanstalt.

sowohl positive wie negative Abweichungen vorkommen können. Auf diese Weise wird die graphische Interpolation viel genauer, da ihre Fehler nunmehr klein von zweiter Ordnung gegenüber der Hauptgröße werden. Ein derartiges Verfahren ist überall anzuwenden, wo die darzustellende Funktion eine solche bequeme Zerlegung gestattet.

Sind z. B. die folgenden Widerstände beobachtet:

t	0°	50°	100°	150°	200°
w	11,25	12,78	14,39	16,10	17,95

so bilden wir eine Gleichung von der Form $t = \alpha + \beta w + \delta$, wo δ die

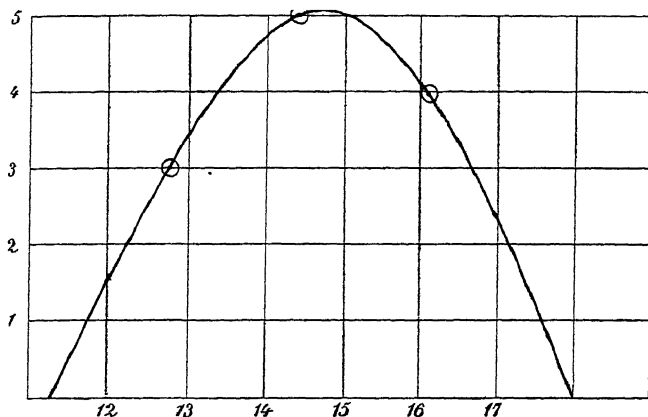



Fig. 531. Reduzierte Eichkurve des Widerstandsthermometers

graphisch aufzutragende Korrektionsfunktion ist; δ soll für $t = 0°$ und $t = 200°$ Null betragen. Dann ist $\beta = \frac{200}{6{,}70} = 29{,}85$ und $\alpha = -334{,}5$, so daß wir die Gleichung haben $\alpha + \beta w = [t] = -334{,}5 + 29{,}85\,w$. Diese ergibt folgende Tabelle:

w	t	$[t]$	d
11,25	0°	0°	0,0
12,78	50°	47,0°	3,0
14,39	100°	95,0°	5,0
16,10	150°	146,1°	3,9
17,95	200°	200°	0,0

und die Kurve Fig. 531.

Um hiernach beispielsweise die Temperatur zu berechnen, welche dem beobachteten Widerstande $w = 15{,}00$ zugehört, berechnen wir $[t]$ aus der Gleichung $[t] = -334{,}5 + 29{,}85\,w$ zu 113,3° und entnehmen aus der Kurve, daß bei $w = 15{,}00$ eine Korrektion von + 5,0° zuzufügen ist, woraus sich $t = 118{,}3°$ ergibt.

Ebenso bequem ist folgendes Verfahren[1]). Es seien beobachtet an einem Platinthermometer:

t°	$+44{,}13$	$+16{,}58$	$0{,}00$	$-21{,}58$	$-78{,}8$	$-87{,}3$	$-190{,}3$
W	47,607	43,736	41,386	38,310	30,098	28,851	13,422
x	0.1410	0,1417	—	0,1424	0,1432	0,1435	0,1470

Man bildet den „mittleren Temperaturkoeffizienten“ $\frac{W_t - W_0}{t} = x$ und stellt ihn entweder mit W als Kurve oder auch durch eine Gleichung dar. Aus dieser Kurve, die also hier nahezu eine Gerade ist, entnimmt man für jeden beobachteten Wert von W das zugehörige x und bildet den Quotienten $\frac{W - W_0}{x}$, wofür vierstellige Logarithmen ausreichen. (Beispiel: Gefunden $W = 30{,}246$, also $x = 0{,}1432$ und $t = \frac{30{,}246 - 41{,}386}{0{,}1432} = -77{,}8_0$.)

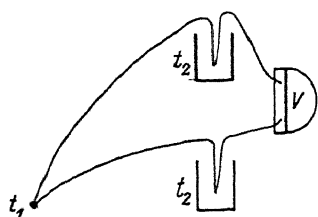



Fig. 532.
Thermokraft. Direkte Messung

Thermoelemente. Die thermoelektrische Messung beruht auf der Tatsache, daß in einem aus verschiedenen metallischen Leitern gebildeten Kreise ein Strom fließt, wenn darin ein Temperaturgefälle besteht. Die Meßanordnung ist im Prinzip sehr einfach: man bringt die eine Stoßstelle („Lötstelle“) der Kombination auf die zu bestimmende Temperatur t_1, die andere an ein empfindliches Voltmeter V. Es muß aber dafür gesorgt werden, daß die zweite „Lötstelle“ ebenfalls eine definierte Temperatur t_2 hat, und das geschieht nach Anordnung der Fig. 532, indem man die offenen Enden des Thermoelementes elektrisch isoliert in je einen Behälter von genau gleicher Temperatur t_2 legt und von dort mit Drähten ableitet, die beide aus dem gleichen Materiale bestehen, und zwar am besten demjenigen, aus welchem die Voltmeterklemmen angefertigt sind, damit nicht an diesen eine weitere Thermokraft auftritt. Jedenfalls soll t_2 möglichst nahe der Temperatur des Voltmeters liegen, also der Zimmertemperatur. Da für diese eine Badmasse von genügend sicher definierter Temperatur noch nicht erprobt ist[2]), wählt man meist reines Eis für t_2.

Als Material kommen folgende Kombinationen in Betracht:

[1]) DRUCKER, JIMÉNO u. KANGRO, l. c.

[2]) Brauchbar wäre Eisessig (16,6°), besser das MEYERHOFFERsche Gemisch (18°) aus $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, Na_2SO_4, NaCl und Wasser; vgl. W. A. ROTH, Z. angew. Ch. 40, 734. 1927.

1. Platin—Platin-Rhodium (10%). Die Thermokraft ist relativ klein, jedoch gut definiert, und besonders für hohe Temperaturen (1600°) geeignet[1]; für Dauermessungen besser nur bis gegen 1500° zu verwenden. Der positive Strom fließt an der warmen Lötstelle vom Platin weg.

2. Konstantan-Eisen, Konstantan-Silber, Konstantan-Kupfer. Besonders für tiefe Temperaturen geeignet, nicht oberhalb 600° (Eisen), 700° (Silber, Kupfer). Man fertigt sie durch Zusammenschmelzen selbst an (s. u.). Die Thermokraft ist wesentlich größer als bei den Platinkombinationen, der positive Strom fließt an der warmen Lötstelle vom Konstantan weg.

3. Andere Kombinationen. Nickel—Chromnickel, Kohle—Nickel[2]). Das Nickel entspricht dem Platin resp. Konstantan bezüglich der Stromrichtung. Wie Eisen hat Nickel einen Umwandlungspunkt (bei 360°), der Unsicherheiten der Anzeige verursachen kann.

Neuerdings werden Thermoelemente auch aus zwei verschiedenen Nickel-Kupferlegierungen hergestellt, die so gewählt sind, daß ihre Thermokraft mit der des Platin-Rhodiumelementes praktisch übereinstimmt. (Platin-Ersatzelemente.)[3] Diese Legierungen können auch zur Verlängerung von kurzen Platinelementen dienen, wenn deren Preis in Betracht kommt.

Ferner ist ein Element aus Platin-Platingold bis etwa 1000° sehr gut brauchbar[4]. Es erreicht fast die Thermokraft der Konstantankombinationen.

Für sehr hohe Temperaturen sind neuerdings Kombinationen von Graphit mit Wolfram[5] und Wolfram mit einer Wolframmolybdänlegierung[6] mit (25% Mo) als brauchbar erkannt worden; sie bedürfen jedoch noch näherer Untersuchung. (Das erste ist etwa doppelt so stark wie Pt-Rh, das zweite wesentlich schwächer.)[7]

Die Thermokraft der angeführten Elemente läßt sich meist durch eine quadratische Formel mit der Temperatur verbinden. Für sehr große Intervalle hat man auch kubische Glieder hinzugefügt oder geschlossene Formeln aufgestellt. Bezugsnormale müssen mit drei oder vier Konstanten dargestellt werden. Es ist indessen im allgemeinen für praktische Zwecke wohl eine Zerlegung größerer Temperaturintervalle in kleinere zu empfehlen, für deren jedes

[1]) Zu beziehen von HERAEUS, Hanau,

[2]) Wegen der durch die Kohle bedingten schweren Form wesentlich nur für technische Zwecke geeignet (Öfen). Zu beziehen von PAUL BRAUN & Co., Berlin N 113.

[3]) Lieferant HERAEUS.

[4]) Ebenfalls von HERAEUS zu beziehen.

[5]) H. R. WATSON u. H. ABRAMS, Trans. Am. electrochem. Soc. 54, 19. 1928.

[6]) M. v. PIRANI u. G. v. WANGENHEIM, Z. techn. Physik 6, 358. 1924.
Über andere Kombinationen vgl. v. HEVESY u. WOLFF, Physikal. Z. 11, 473. 1910 [i]; DANNECKER, Ann. Physik (4) 42, 1504. 1913.

dann eine quadratische Gleichung genügt. Besonders dann wird man so verfahren, wenn, wie z. B. beim Nickel, durch den Umwandlungspunkt (360°) ein reeller Grund für eine Intervallgrenze gegeben ist[1]).

Die einzelnen Exemplare der gleichen Kombination können infolge von Materialunterschieden merklich voneinander verschieden sein. Benutzt man für die Thermokraft ϑ in Millivolt folgende Formel:

$$\frac{t}{100}\Big) + b\left(\frac{t}{100}\right)^2 + c\left(\frac{t}{100}\right)^3$$

in welcher der Bequemlichkeit wegen die Celsiustemperatur t in Hektograden ausgedrückt ist, so erhält man bei den gebräuchlichen Elementen folgende Näherungswerte[2]):

Kombination	a	b	c	Intervall
Platin—Platin-Rhodium	0,648	0,0422	—0,0011	300° bis 1600°
Konstantan—Kupfer	3,60	0,444	—0,023	—185° „ 500°
Konstantan—Silber	3,38	0,348	—0,015	0° „ 600°
Konstantan—Eisen	4,65	0,374	—0,049	—185° „ 600°
Nickel — Chromnickel	3,08	0,0	+ 0,004	0° „ 1000°

Handelt es sich um Berechnung der Temperatur aus gemessener Spannung, so können für die umgekehrte Reihe

in den gleichen Temperaturgebieten folgende Zahlenwerte benutzt werden:

Kombination	α	β	γ
Platin — Platin-Rhodium .	1,445	—0,0634	+ 0 ,0021
Konstantan—Kupfer	0,308	+ 0,0114	—0 ,00026
Konstantan—Silber	0,252	—0,00334	+ 0 ,00004
Konstantan—Eisen	0,227	—0,0045	+ 0 ,0001
Nickel — Chromnickel . . .	0,327	—0,0006	—0 ,00002

[1]) Vgl. die instruktive graphische Zusammenstellung bei KEINATH, Elektr. Temperaturmeßgeräte (1923 bei R. OLDENBOURG), S. 4 u. 5; vgl. ferner W. ROHN, Z. Metallk. 19, 138. 1927.

[2]) Es ist also 0,01 ϑ die Thermokraft in Millivolt pro Grad. Weitere Angaben: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen 5. Aufl.; KEINATH, Elektr. Temperaturmeßgeräte; HOLBORN, SCHEEL u. HENNING, „Wärmetabellen"; WHITE, DICKINSON u. MULLER, Physic. Rev. 31, 135, 159. 1910. Siehe auch L. H. ADAM in den Internat. Crit. Tables, Bd. I, S. 57, 1926.

Nickel—Chromnickel und Nickel—Kohle geben größere Kräfte als Pt—PtRh, aber kleinere als die anderen Kombinationen.

Sehr große Thermokraft haben die Paare (95 Bi+5 Sn) — (97 Bi + 3 Sn)[1]) und Bi-Sb.

Herstellung und Prüfung. Thermoelemente aus dünnen Drähten — bis etwa 0,3 mm aufwärts — kann man sich leicht selbst herstellen[2]). Man armiert ein Stück Lampenkohle *K* (Fig. 533) mit einer einfachen Zuleitung *Z*, befestigt es auf einem Brett und bohrt oben eine kleine Grube von einigen Millimetern Tiefe ein[3]). In diese kommt ein Tropfen Paraffinöl. Die beiden Drähte *D* werden gemeinsam in eine Klemme *S* gefaßt. Man schließt nun Kohle und Draht unter Einlegung eines Widerstandes *R* an die Gleichstromspannung, berührt die Kohle unter dem Paraffin mit den Drahtenden und hebt diese heraus. Der entstehende Öffnungsfunke schmilzt die Enden fest zusammen; das Paraffin verhindert die Oxydation.

Fig. 533.
Herstellung der Lötstelle

Die Dicke des Drahtes wählt man je nach den Umständen. Damit die Wärmeableitung nicht merkliche Fehler verursacht, soll der Draht so dünn sein wie die mechanische Sicherheit erlaubt. Dies ist auch günstig für die Einstellgeschwindigkeit. Jedoch wird dann der Widerstand erhöht, was bei Messungen mit Ausschlagmethoden (s. u.) in Betracht kommt. Die günstigsten Verhältnisse erhält man, wenn die beiden Drahtquerschnitte sich verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Produkten von Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit[4]).

Der zu verwendende Draht muß auf Homogenie geprüft werden. Auch chemisch reines Material kann „physikalisch unrein" sein, wenn seine Struktur Differenzen hat. Solche geben Anlaß zu sekundären Thermokräften, da ja im Draht ein Temperaturgefälle besteht.

[1]) PFUND, Phys.-Ztg. **13**, 870. 1912.

[2]) Wenn die Versuchstemperatur nicht zu hoch liegt, kann die Verbindungsstelle auch gelötet werden. Platinelemente dürfen in der Flamme vereinigt werden, man muß aber sorgen, sie nur ganz am Ende zu erwärmen, damit nicht in merklicher Entfernung von der Lötstelle Verunreinigung eintritt. Schweißen ist am besten zu vermeiden, mindestens muß nachher ausgeglüht werden.

[3]) Das Originalzitat dieser Vorschrift habe ich nicht wieder auffinden können. C. D.

[4]) W. P. WHITE, J. Am. chem. Soc. **36**, 2289. 1914.

Zur Feststellung, ob solche Heterogeniestellen in einem Drahtvorrat vorhanden sind[1]), spult man diesen auf eine nicht zu schmale Trommel. Das erste Endstück wird auf der Trommelachse zu einer Ableitungsstelle geführt, mit der ein Galvanometer verbunden ist (Schleifring mit Feder). Diesen Teil setzt man in ein Ölbad und erwärmt auf bekannte Temperatur, etwa 100°. Das andere Ende wird zu einer ebensolchen Trommel geführt, die auf anderer Temperatur gehalten wird (etwa 20°). Von dort geht der zweite Anschluß zum Galvanometer. Die Anschlußklemmen sind wie bei einer Messung beiderseits auf gleicher Temperatur zu halten. Das Galvanometer schlägt aus, wenn in den beiden Bädern Drahtstellen von verschiedenem Verhalten liegen. Je nach dem Ergebnis schneidet man Teile aus oder verwirft die ganze Rolle. (Durch längeres Tempern lassen sich bisweilen Verbesserungen erzielen.)

Die Prüfung vor Herstellung der Elemente sichert nicht gegen späteres Auftreten von Strukturveränderungen, z. B. durch Biegung. Man soll also jedes fertige Element eichen, entweder durch Messung bei bekannten Temperaturen oder durch Vergleichung mit einem geprüften Elemente. Vielpaarige Batterien, die ja meist nur für Bestimmung kleiner Temperaturdifferenzen gebraucht werden, verlangen natürlich entsprechend geringere Größen der Temperaturintervalle, eventuell genügt ein einziges feines Quecksilberthermometer für mehrere Eichpunkte.

Sollen mehrere Paare zu einer Thermosäule vereinigt werden (vgl. S. 714), so müssen sie voneinander elektrisch gut isoliert sein. Hierfür genügt Seideumspinnung; nach Einfügung in das Schutzrohr kann noch Paraffin eingefüllt werden. Die für die Lötung blank gemachten Enden wird man nachträglich wieder isolieren müssen. Dies kann durch dünnes Bestreichen mit Bakelitlack (vgl. Kap. 6, S. 181) oder mit Celluloseacetatlösung geschehen[2]). Beide Deckmittel geben sichere und dünne Überzüge; der Bakelit ist zu härten. Sehr empfehlenswert ist auch Kautschuk[3]).

Die stets erforderliche und bei langdauernden Versuchsreihen sowie nach rascher Abkühlung des Elementes von hohen Temperaturen[4]) zu

[1]) W. P. White, J. Am. chem. Soc. 36, 2289. 1914. Bei Kupfer und Silber ist dieser Fehler weit seltener als bei Konstantan. Übrigens wird heute bereits geprüfter Draht geliefert (z. B. von Heraeus).

[2]) W. O. White, l. c. S. 2302.

[3]) White, l. c.; s. a. E. Cohen, Kap. 5, S. 150. Man löst Naturkautschuk in $C_6H_6 + CS_2$, läßt etwas trocknen und taucht in verdünnte Lösung von Schwefelchlorür (CS_2, 40 : 1). Nach neuem Trocknen wird einige Zeit auf 40—50° erwärmt.

[4]) Bei sehr hohen Temperaturen erfolgt besonders bei den Pt-Kombinationen Zerstäubung und Änderung der Thermokraft.

wiederholende Eichung erfolgt entweder mit Hilfe von Fixpunkten oder geprüften Quecksilberthermometern (vgl. darüber Kap. 4 und 5).

Es kommt noch eine zweite Methode in Betracht, die insbesondere den sehr konstanten Schmelzpunkt des Goldes mit geringen Mitteln zu verwenden gestattet. Man zerschneidet das Thermoelement an der Lötstelle und schmilzt (im Gebläse) zwischen die beiden Enden ein Stückchen dünnen Drahtes aus chemisch reinem Gold. Das Ganze wird möglichst spannungsfrei in das Innere eines allseitig geschlossenen Tiegels gebracht, der allmählich von außen geheizt wird. Man beobachtet dauernd die E. K. des Elements. Die höchste beobachtete E. K. im Moment der Stromunterbrechung (infolge Durchschmelzen des Goldes) entspricht dem Schmelzpunkt des Goldes.

Die Eichkurve wird wie bei Widerstandsthermometern dargestellt (s. o.).

Zur Messung der Thermokraft gibt es verschiedene Schaltungen. Die einfachste, für Bestimmungen auf etwa 1° bis 5° genau ausreichende, ist die Anlegung der Ableitungsdrähte (Fig. 532) an einen direkt zeigenden Spannungsmesser oder für noch höhere Empfindlichkeit an ein Spiegelgalvanometer.

Da ein Teil der Spannung nicht im Anzeigeinstrument, sondern im Thermoelement selbst verbraucht wird (e_1), so muß dessen Ausschlag umgerechnet werden. Hat das Galvanometer den Widerstand W, das Element einschließlich der Leitungsdrähte w, und wird der Ausschlag e_g Volt abgelesen, so ist der wahre Wert[1]) $e_{corr} = e_g \cdot \frac{W+w}{W}$. Wenn also etwa $W = 500$[2]), $w = 5$ Ohm, so ist $e_{corr} = e_g \cdot 1{,}01$, bei einem Ausschlage von 20 Millivolt also (bei Konstantanelementen etwa 400° entsprechend) wird der unkorrigierte Ausschlag um 1%, d. h. 0,0002 Volt zu klein, was in diesem Falle rund 4° ausmacht. Meist liegen aber die Verhältnisse noch weniger günstig. Ein sehr gutes Zeigergalvanometer gibt noch 10^{-5} Volt an, d. h. bei Konstantankombinationen rund 0,2°.

---

[1]) Denn es ist die Stromstärke $i = \frac{e_T}{w} = \frac{e_g}{W}$ und $e_{corr} = e_T + e_g$.

[2]) Der Widerstand der SIEMENS-HALSKEschen Zeigerinstrumente mit Bandaufhängung liegt bei 400—800 Ohm; ein Cu-Konstantanelement von 1 m Schenkellänge und 0,3 mm Dicke hat bei Zimmertemperatur etwa 7 Ohm. Die technischen Instrumente (mit Spitzenlagerung) haben meist kleinere Widerstände. Dann ist unter Umständen eine Korrektur dafür anzubringen, daß der Widerstand des Thermoelementes selbst von der Temperatur abhängt. Beträgt er bei Zimmertemperatur 10 Ohm, der des Galvanometers 100 Ohm, so wäre der Ausschlag mit 1,100 zu multiplizieren. Bei einem Pt-Rh-Elemente steigt aber der Widerstand um etwa 3‰ pro Grad, bei 600° wird also der Faktor auf 1,28, bei 1000° auf 1,40 steigen. Konstantan mit Kupfer oder Silber verhält sich günstiger, da der Widerstand wesentlich im Konstantan liegt und dessen Temperaturkoeffizient praktisch Null ist.

Für feinere Messungen benutzt man Kompensationsschaltungen und ist dann auch vom Elementwiderstande unabhängig. Die gegengeschaltete Spannung wird nur ausnahmsweise 0,1 Volt erreichen; demnach muß man die Stromquelle zunächst mit Spannungsteilung versehen. Damit der Akkumulator seine Spannung dauernd behält, soll er, wie S. 548 angegeben, dauernd aber nicht stark beansprucht werden. Man schließt ihn deshalb über wenigstens etwa 100 Ohm und zweigt nach Bedarf über 0,1, 1 Ohm ab. Die erzielbare Meßgenauigkeit ist, abgesehen von anderen Umständen, durch die Richtigkeit dieser Spannung bestimmt, d. h., da ein durchschnittlich guter Widerstandskasten auf etwa 0,02% verläßlich ist, daß man die Spannung mit dieser Genauigkeit messen kann. Die Akkumulatorspannung selbst kontrolliert man dauernd in gewöhnlicher Weise mittels eines Normalelementes[1]).

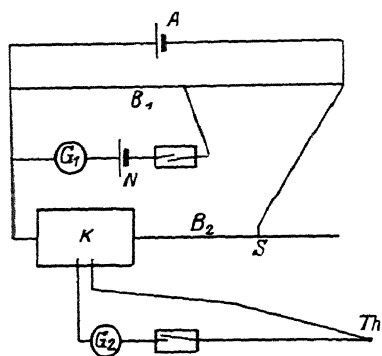



Fig. 534.
Kompensationsschaltung

Hiernach läßt sich die gesamte Anordnung entsprechend Fig. 534 aufbauen[2]).

A ist die Stromquelle, B_1 ein Schleifdraht, G_1 ein Zeigergalvanometer[3]) (mit Fadenaufhängung) oder ein Kapillarelektrometer, *N* das Normalelement, *K* ein Widerstandskasten und B_2 ebenfalls ein Schleifdraht, *Th* das Thermoelement und G_2 ein Spiegelgalvanometer. Die Kompensation der Thermokraft erfolgt wie in der Anordnung von LINDECK und ROTHE (vgl. Kap. 15, S. 548 Anm. 1) durch Verschiebung des Schleifkontaktes *S*. Die Zuleitungsdrähte müssen hinreichend kleine Widerstände haben, die eventuell nach S. 517 in der fertigen Schaltung bestimmt werden können. *K* und B_2 müssen natürlich in gleicher Einheit ausgedrückt werden; für B_2 ist sehr geeignet die Kap. 14, S. 512 beschriebene Stöpselmeßbrücke mit kurzem Schleifdraht aus Manganin, welche direkt in Ohm abzulesen gestattet.

[1]) Wenn die Verhältnisse gestatten, die Stromquelle über etwa 10000 Ohm zu , also über etwa 10 oder 100 Ohm abzuzweigen, so kann man das S. 542 begroße Cadmiumnormalelement benutzen. Die dauernde Kontrolle wird dann unnötig sein.

[2]) DRUCKER, Z. physikal. Ch. 130, 681. 1927.

[3]) Vgl. Kap. 14, S. 492. Speziell für Thermoelemente, eventuell mit Temperaturteilung, liefern: SIEMENS & HALSKE, KEISER & SCHMIDT, NADIR (KADELBACH & RANDHAGEN). R. ABRAHAMSOHN, sämtlich in Berlin, PAUL BRAUN, Charlottenburg, & BRAUN, Frankfurt a. M.

Man kann auch die Eichmessung am Kasten K ausführen und dadurch das Galvanometer G_1 ersparen. Die Anordnung sieht dann aus wie Fig. 535, die keiner erneuten Beschreibung bedarf. Hier ist auch der Widerstand der Stromquellenzuleitungen ohne Bedeutung.

Man legt am besten einen Vorschaltwiderstand vor das Galvanometer, um zunächst ungefähr mit geringer Empfindlichkeit und dann genau zu messen. Natürlich sind parasitäre Thermokräfte in der Meßanordnung auszuschließen. (Einpacken in Watte, auch die Galvanometerklemmen, die thermokraftfreien Schalter, vgl. S. 700, eventuell in Ölbädern.)[1]).

In dieser Anordnung ist die gesuchte Thermokraft ϑ des Elementes sehr einfach gegeben. Das Thermoelement Th sei im Kasten K über W_1 geschlossen, das Normalelement N über W_2, die Kompensation auf B_2 erfolge bei w_1 für Th, bei w_2 für N. Dann gilt

$$\vartheta = \frac{W_1}{W_2} \cdot \frac{K + w_2}{K + w_1} \cdot N.$$

Fig. 535. Vereinfachte Kompensationsschaltung

Die Rechnungen werden erspart durch Benutzung des Kompensators von Diesselhorst[2]), der auf der Wheatstone-Schaltung beruht. Ein Strom von für alle Messungen gleicher Stärke wird, wie üblich, an zwei Eckpunkten (zwischen a, b und zwischen c, d) zugeführt, das Galvanometer G mit der zu messenden Spannung X an die anderen Ecken angeschlossen (a, c) und (b, d). Die vier Widerstände (a, b, c, d) sind sämtlich variabel, und zwar so, daß immer zwangläufig $(a + b):(b + d)$ konstant bleibt (1:10), während alle vier einzeln verändert werden können, was alles mittels soviel Doppelkurbeln geschieht, wie Dezimalstellungen verlangt werden. Zwei verschiedene Spannungen stehen dann im Verhältnisse der abgelesenen Kurbeleinstellungen (mit Dezimalfaktoren), welche dem Galvanometerausschlage Null entsprechen.

Die absoluten Spannungsbeträge, welche mit diesen Anordnungen ge- werden können, hängen wesentlich von der Empfindlichkeit des

[1]) Über „thermokraftfreie" Schalter s. a. W. P. White, J. Am. chem. Soc. 36, 1859. 1914.

[2]) H. Diesselhorst, Z. Instr. 26, 297. 1906; 28, 1. 1908. — Der Apparat wird von O. Wolff in Berlin geliefert, normal mit 14 Ohm Widerstand. Ausführliches über ihn und andere Anordnungen bei W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik.

Galvanometers[1]) ab. Die relative Genauigkeit wird von der der Widerstandsmessung bestimmt; die Korrektur für Widerstandsänderung des Thermoelementes mit der Temperatur fällt weg.

Ganz wesentliche Vergrößerung der Empfindlichkeit erreicht man durch Serienschaltung von mehreren Elementen zu Thermosäulen. Das Prinzip der Anordnung zeigt Fig. 536. Die Spannung wächst proportional der Zahl der Einzelelemente, und man hat für gewisse Zwecke 10, 20 und mehr Elemente hintereinander geschaltet. Bei 10 Konstantanelementen würde man also (s. o.) schon 0,02° mit Zeigerinstrument erkennen können.

Durch solche Serienanordnung erhöht man natürlich den Widerstand. Nimmt man, um dem entgegenzuwirken, stärkere Drähte, so wächst die Gefahr des Temperaturausgleiches durch Leitung, welcher die Differenz zu klein erscheinen läßt. Dies kann unter Umständen merklich werden.

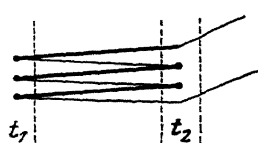



Fig. 536.
Schema der Thermosäule

Diese Anordnung führt zur Differentialbestimmung sehr kleiner Thermokräfte, wie sie bei kalorimetrischen (vgl. Kap. 13) und besonders kryometrischen (Kap. 12) Präzisionsmessungen jetzt häufig angewendet wird. Es ist so gelungen, Unterschiede von 10^{-6} Grad noch zu beobachten[2]). Sind die Differenzen absolut sehr klein und genügt eine mäßig große relative Genauigkeit, so kann man jede Kompensation vermeiden und nur den — geeichten — Galvanometerausschlag benutzen. Dann darf aber der Stromverbrauch gewisse Grenzen nicht überschreiten, weil die hierbei aufgewendete Wärmemenge der Thermobatterie, also dem Versuchsobjekte, entzogen wird, wodurch dessen Temperatur — bei kleiner Wärmekapazität — geändert oder — bei schlechtem Wärmeausgleich — falsch angezeigt werden kann. Auf gute elektrische Isolierung der Drähte ohne Beeinträchtigung des Wärmeverkehrs ist dann zu achten.

Thermoelemente müssen im allgemeinen gegen chemische Einwirkung geschützt werden; man versieht sie mit einseitig geschlossenen Schutzrohren aus Glas, Porzellan, Quarz, Marquardtmasse oder Metallen, von denen sie aber elektrisch isoliert sein müssen. (Die beiden Schenkel dürfen einander auch nicht berühren; dies verhindert man durch übergezogene

[1]) Geeignet sind die durch ihren geringen Widerstand ausgezeichneten Galvanometer von W. JAEGER (SIEMENS & HALSKE, Nr. 2422) und ZERNIKE (KIPP U. ZONEN, Typ Zc); auch das „Schleifengalvanometer“ von ZEISS. W. DIETER (Arch. Augenheilk. 96, 179. 1925) hat Temperaturdifferenzen mit einem Element mittels des Panzergalvanometers von PASCHEN gemessen.

[2]) Vgl. die Literatur auf S. 459, Kap. 13.

Kapillarröhren aus Glas oder Porzellan)[1]. Indessen kann durch die Schutzrohre der thermische Ausgleich gehemmt werden, was dann stört, wenn Temperaturschwankungen zu beobachten sind[2].

Von Wichtigkeit sind ferner folgende Punkte.

An der Lötstelle pflegt ein allmählicher Übergang in der Zusammensetzung beider Drähte zu bestehen. Richtige Anzeige ist aber nur dann zu erwarten, wenn jeder Draht längs des Temperaturgefälles homogen ist. Deshalb ist der Draht von der Lötstelle an mindestens 1 cm weit, besser noch tiefer, in das zu messende Temperaturbad einzuführen[3]. (Die normale Drahtdicke ist 0,4—0,6 mm, jedoch sind auch 0,2 mm meist fest genug, und man ist, besonders zur Verfolgung rascher Temperaturschwankungen, bis zu 0,02 mm herabgegangen.)

Bei Bruch von Elementdrähten in Folge chemischer Einwirkung ist Ersatz durch neue besser als Reparatur. Jedoch kann man auch, allerdings etwas weniger verläßlich, mit ausgebesserten Drähten arbeiten. Nur vermeide man Löten oder Schweißen der Bruchstelle, sondern wickle einfach beide Enden umeinander.

Thermoelemente und -batterien von sehr geringer Trägheit erhält man mit äußerst dünnen Drähten. Schließt man diese in ein Vakuum ein, um den Wärmeverlust zu vermindern, so kann dieses Instrument (Vakuumthermosäule) zur Messung von eingestrahlten Energiemengen benutzt werden[4]. Über Konstruktion und Anwendung dieser Formen vgl. Kap. 23, S. 887.

Bisweilen soll mit dem Thermoelement die Temperatur eines bestimmten Punktes eines Leiters (Ofenrohr) gemessen werden. In diesem Falle besteht die Gefahr der Fehlmessung infolge von Wärmeableitung besonders stark. Man darf dann nicht nur die Lötstelle an den zu untersuchenden Punkt P legen (Fig. 537 a), sondern muß auch die beiden Drähte auf eine längere Strecke (Fig. 537 b und c) mit der warmen Stelle in thermische Berührung bringen[5].

In der unmittelbaren Nähe einer Wand herrscht stets ein Temperaturgefälle, das von dem im Innern der beiden verschiedenen Wärmeleiter

---

[1]) Erhältlich bei der Staatl. Porzellanmanufaktur in Berlin.

[2]) Hinsichtlich der Montage für technische Instrumente vgl. Keinath, l. c.

[3]) Nähere Erörterung bei W. P. White, J. Am. chem. Soc. **36**, 1856, 2292. 1914, ref. Z. Instr. **35**, 243, 263. 1915; ferner Physic. Rev. **23**, 449. 1906 u. **31**, 135, 159. 1910.

[4]) Statt für Meßzwecke kann ein solches Thermoelement auch als empfindliches Thermorelais dienen. Sehr empfindlich sind die von Moll und Burger angegebenen Formen (Hersteller Kipp & Zonen, Delft).

[5]) Über zweckmäßige technische Anordnung der Berührungsstellen vgl. O. Knoblauch u. Hencky, Anleit. z. techn. Temperaturmessungen.

herrschenden verschieden ist und sich sehr rasch ändert. Läßt sich die Messung gerade an solchen Stellen nicht vermeiden, so muß man äußerst dünne Thermoelemente benutzen und ihre Stellung auf Bruchteile eines Millimeters genau definieren.

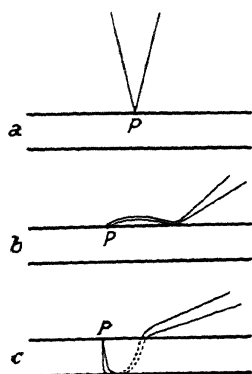



Fig. 537. Messung an einer Wand

Fig. 538. Kombination von einfacher und differentialer Messung

Bei der in Kap. 13, S. 446 besprochenen Messung von Erstarrungskurven mit gleichzeitiger Bestimmung der Ofentemperatur und in allen Fällen, wo außer der Temperatur des Objektes auch deren Unterschied gegen die der Umgebung zu ermitteln ist, ist ein Doppelthermoelement gemäß Fig. 538 sehr bequem. Man mißt z. B. zu bestimmter Zeit die Spannung bei A, schaltet dann nach passendem Intervall (etwa $^1/_2$ Minute) auf B um, sodann wieder auf A und erhält so mit einem Instrument beide Kurven für das Objekt selbst und dessen Unterschied gegen den Ofen.

KAPITEL

Chemische Dynamik

Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Reaktionsgeschwindigkeiten im homogenen System. Um den Fortschritt des chemischen Vorganges zu beobachten, bedarf es eines Verfahrens, welches in jedem Augenblicke die Bestimmung der Zusammensetzung gestattet. Gewöhnlich ist die anfängliche Zusammensetzung bekannt, und der Zustand im Verlaufe der Reaktion läßt sich in bezug auf die Zeit durch eine einzige Veränderliche ausdrücken, wenn auch mehrere Stoffe an dem Vorgange teilnehmen. So erfahren in einem Gemenge aus Alkohol und Essigsäure vier Stoffe im Laufe der Zeit eine Änderung ihrer Menge: Alkohol und Essigsäure nehmen ab, Wasser und Essigester, die sich durch deren Wechselwirkung bilden, nehmen zu. Sind aber die ursprünglichen Mengen der vier Stoffe, in Molen gemessen, m, n, m' und n', so sind sie zu irgendeiner Zeit $m - x$, $n - x$, $m' + x$ und $n' + x$, und der Zustand ist durch die einzige Veränderliche x vollkommen definiert. Hiervon findet nur dann eine Abweichung statt, wenn mehrere unabhängige Reaktionen gleichzeitig verlaufen.

Zur Bestimmung der Veränderlichen können sehr verschiedene Methoden dienen, die man in physikalische und chemische einteilen kann. Da nämlich die meisten physikalischen Eigenschaften eine Funktion des chemischen Zustandes des Systems sind, kann man jede von ihnen als ein analytisches Hilfsmittel zur Ermittlung des Zustandes benutzen, und wird von den zahlreichen Möglichkeiten diejenige wählen, welche die vorteilhafteste Vereinigung von Bequemlichkeit der Ausführung und Genauigkeit des Ergebnisses erkennen läßt.

Die hier zu verwendenden Eigenschaften kann man als allgemeine und spezielle bezeichnen; erstere haben nicht nur für den zu bestimmenden Stoff, sondern auch für alle anderen Stoffe, welche zugegen sind, wie Lösungsmittel und dergleichen, einen endlichen Wert; so kommt z. B. jedem Stoffe ein spezifisches Volumen oder eine Wärmekapazität zu. Die speziellen Eigenschaften haben endliche Werte nur für einzelne Stoffe, während sie für viele oder die meisten anderen Stoffe nahezu den Wert Null haben; hierzu gehören optisches Drehvermögen, selektive Absorption, elektrische Leitfähigkeit, Löslichkeit in einem zweiten (mit dem ersten nicht mischbaren) Lösungsmittel, elektromotorische Wirksamkeit usw.

Zu analytischen Zwecken sind die speziellen Eigenschaften durchschnittlich viel besser zu verwerten als die allgemeinen. Denn sie ändern sich in einer Lösung den Stoffmengen, denen sie zukommen, proportional, wenigstens wird dies für kleine Änderungen immer mit hinreichender Annäherung gelten, und der Fehler in einer Messung einer solchen Eigenschaft bringt einen relativen Fehler von gleicher oder nur wenig verschiedener Größe in der daraus berechneten Stoffmenge hervor. Dagegen kann man bei allgemeinen Eigenschaften die Änderung in der Menge eines Bestandteils nur als Differenz zweier Zahlen, welche die Summe jener Eigenschaften für das ganze Gemenge in den beiden zu vergleichenden Zuständen darstellen, ableiten, und die relativen Versuchsfehler multiplizieren sich in dem Verhältnis, in welchem jene Differenz zum Gesamtwert der Eigenschaft steht. Diese Vervielfältigung der Versuchsfehler beträgt unter Umständen sehr viel; Faktoren wie 100 oder 1000 sind nicht selten, so daß zu solchen Zwecken nur solche allgemeinen Eigenschaften angewendet werden können, welche eine sehr genaue zahlenmäßige Bestimmung gestatten[1]).

Man wird in jedem gegebenen Falle zunächst untersuchen, ob man geeignete spezielle Eigenschaften ausfindig machen kann, die sich zu analytischen Zwecken benutzen lassen, und im Falle, daß solche nicht vorhanden oder nicht anwendbar sind, zu den allgemeinen übergehen. Von

[1]) Über einige besondere Fälle vgl. DRUCKER, Die Anomalie der starken Elektrolyte. AHRENS Sammlung, Bd. 10, Heft 1 u. 2.

diesen wird man diejenige wählen, welche die genaueste Differenzbestimmung gestattet, oder bei gegebener Genauigkeit die, deren Messung am bequemsten und schnellsten möglich ist.

Sehr häufig wird man die zur wesentlichen analytischen Operation (Titration, Fällung, Filtration, Ausschüttelung usw.) verfügbare Zeit dadurch verlängern können, daß man die Hauptreaktion „unterbricht", d. h. sehr stark verlangsamt. Zu diesem Zwecke wird man je nach Umständen eine Temperaturerniedrigung, eine Verdünnung, Zusatz von gewissen Stoffen (Säure, Alkali, Natriumacetat usw.), Änderung des Lösungsmittels, Ausschütteln usw., oder mehrere dieser Mittel gleichzeitig anwenden. Umgekehrt wird man häufig in der Lage sein, z. B. durch Katalysatoren, die analytisch wichtige Reaktion zu beschleunigen, ohne die Hauptreaktion zu beeinflussen.

Ähnliche Überlegungen gelten für die physikalischen Methoden, insbesondere für diejenigen, bei denen die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Versuchsobjekt und Instrument resp. die Ausführung der Messung gewisse Zeit erfordert. Dies gilt z. B. bei Bestimmungen von Druck, innerer Reibung, Siedepunkt, Gefrierpunkt und anderen.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß in diesem Kapitel, im Gegensatz zu den übrigen, keine bestimmten experimentellen Methoden zu behandeln sind. Grundsätzlich kann jede physikalische oder analytisch-chemische Methode zur Lösung von Problemen der chemischen Dynamik herangezogen werden. Immerhin kommen aber bei der Anwendung der einzelnen Methoden auf Probleme der chemischen Dynamik besondere Gesichtspunkte zur Geltung. Es mögen deshalb hier Hinweise gegeben werden, die die Auswahl der geeignetsten Methoden wie auch die Überwindung der besonderen hier auftretenden Schwierigkeiten erleichtern sollen.

Die Verfolgung des zeitlichen Verlaufes chemischer Reaktionen wird fast ausschließlich bei konstanter Temperatur vorgenommen, und die genaue Einhaltung dieser Bedingung bildet wegen der großen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit mancher chemischen Reaktionen hier eine der wesentlichsten Maßregeln (vgl. das Kapitel „Thermostaten").

Die Größe der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird häufig durch den „Temperaturkoeffizienten" gekennzeichnet. Als solchen bezeichnet man den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten, die zwei um 10° verschiedenen Temperaturen entsprechen. Diese Größe wäre nur dann für eine bestimmte Reaktion charakteristisch, wenn sie selbst unabhängig von der Temperatur, d. h. wenn der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante eine lineare Funktion der Temperatur wäre. Diese einfache, von Berthelot aufgestellte Beziehung trifft aber meist

nicht zu[1]). In vielen Fällen läßt sich die Abhängigkeit gut durch die Gleichung von ARRHENIUS wiedergegeben: $\log K = \frac{-A}{T} + B$, wo K die Geschwindigkeitskonstante, A und B Konstanten bedeuten. Die häufig als „RGT-Regel" bezeichnete sog. Reaktionsgeschwindigkeits-Temperaturregel, wonach der Temperaturkoeffizient sich wenig von 2 unterscheiden soll, gilt nur in erster Annäherung für Reaktionen, deren Geschwindigkeit bei Zimmertemperatur im Bereich des Meßbaren liegt[2]). Aber selbst in solchen Fällen kommen Temperaturkoeffizienten einerseits bis etwa 7, andererseits bis nahe an 1 vor[3]).

Von der Notwendigkeit, die Temperatur genügend konstant zu halten, gibt der Hinweis eine Vorstellung, daß bei dem Temperaturkoeffizienten 2 eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um 1% durch eine Temperaturänderung von 0,14° bewirkt wird, während bei einem Temperaturkoeffizienten 7 bereits eine solche von 0,04° genügt.

Gelegentlich wurde auch der Verlauf von sich adiabatisch abspielenden Reaktionen verfolgt[4]).

Über die Technik der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten unter hohem Druck vgl. E. COHEN und W. SCHUT[5]).

Gasreaktionen[6]). Bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufes von Gasreaktionen kann man häufig so verfahren, daß man durch „Abschrecken" die Reaktion unterbricht und dann das System chemisch analysiert. Man wird aber immer anstreben, diesen Ausweg zu vermeiden und die Änderungen des gasförmigen Systems selbst heranzuziehen. Hier kommt in erster Linie die Änderung des Druckes in Betracht, die manometrisch verfolgt werden kann[7]). Handelt es sich um Gase, die Quecksilber und andere Manometerflüssigkeiten angreifen, bedient man sich mit Vorteil der Null-Methode mit zwischengeschalteter Membran aus Glas oder anderem Material[8]). Bei sehr rasch verlaufenden Reaktionen kann man die Einstellung des Mano-

---

1) Vgl. H. v. HALBAN, Z. physikal. Ch. **67**, 129. 1909.

2) Vgl. M. BODENSTEIN, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Leipzig 1899, A. SKRABAL, Monatsh. Ch. **33**, 99. 1912; **35**, 1157. 1914; **37**, 495. 1916.

3) Vgl. eine Zusammenstellung bei H. v. HALBAN, Z. physikal. Ch. **67**, 129. 1909 und A. SKRABAL (s. o. Anm. 2).

4) Vgl. G. BREDIG u. F. EPSTEIN, Z. anorg. Ch. **42**, 341. 1905.

5) Piezochemie kondensierter Systeme. Leipzig 1919. (Akad. Verlagsges.)

6) Eine systematische Darstellung des Gebietes findet man in dem Buche „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme" von C. N. HINSHELWOOD, deutsch von E. PIETSCH und G. WILCKE, Leipzig 1928. (Akad. Verlagsges.)

7) Vgl. M. BODENSTEIN, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. Leipzig 1899; R. O. GRIFFITH u. A. MCKEOWN, J. Am. chem. Soc. **49**, 2721. 1927.

8) Vgl. D. F. SMITH, J. Am. chem. Soc. **47**, 1862. 1925; ferner H. C. RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. **51**, 2134. 1929 und dort angeführte frühere Arbeiten.

meters photographisch registrieren[1]). Die Geschwindigkeit sehr rasch verlaufender Gasreaktionen wurde auch mit Hilfe der Messung der Schallgeschwindigkeit ermittelt[2]).

Auch kalorimetrisch bzw. spektrophotometrisch lassen sich gelegentlich Gasreaktionen verfolgen[3]).

Auch elektrische und Lichterscheinungen können herangezogen werden[4]).

Auch in „Molekularstrahlen" wurden Reaktionen verfolgt[5]).

Durch besondere Kunstgriffe ist es in manchen Fällen möglich, die Geschwindigkeit von Reaktionen in hochverdünnten Gasen zu ermitteln[6]).

Die Geschwindigkeit der Bildung von Molekülen aus Atomen wird gelegentlich kalorimetrisch gemessen[7]).

Über Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen bei hohen Drucken vgl. G. B. KISTIAKOWSKI[8]).

Häufig wurde auch die räumliche Fortpflanzung von Reaktionen in gasförmigen Systemen verfolgt[9]).

Die Geschwindigkeit von Gasreaktionen wird häufig durch Spuren von Feuchtigkeit stark beeinflußt. Die Trocknung der Gase und Gefäße spielt infolgedessen eine große Rolle[10]).

Flüssige Systeme. Die chemischen Methoden beruhen auf den Hilfsmitteln der analytischen Chemie und lassen sich in gewichts- und maß-

[1]) M. LATSHAW u. W. A. PATRICK, J. Am. chem. Soc. **47**, 1201. 1925. C. HACKSPILL u. E. STEMPFEL, Chim. et Ind. **21**, 151. 1929.

[2]) A. EINSTEIN, Ber. Berl. Akad. **1920**, 380; E. GRÜNEISEN u. G. GOENS Ann. Physik **72**, 123. 1923.

[3]) Vgl. E. C. WHITE u. R. C. TOLMAN, J. Am. chem. Soc. **47**, 1240. 1925; G. SPRENGER, Z. physikal. Ch. **136**, 49. 1928.

[4]) E. v. ANGERER, Physikal. Z. **22**, 97. 1921; Z. BAY u. W. STEINER, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 149. 1929; A. KOENIG, Verh. Dtsch. physikal. Ges. (3) **9**, 19. 1928; H. O. KUESER, Physikal. Z. **29**, 895. 1928.

[5]) F. O. RICE, H. C. UREY u. R. N. WASHBURN, J. Am. chem. Soc. **50**, 2402. 1928.

[6]) H. BEUTLER u. M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 3. 1928; ST. v. BOGDANDY u. M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 21. 1928; M. POLANYI u. G. SCHAY, ebenda (B) **1**, 30. 1928; H. OOTUKA u. G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 62, 68. 1928.

[7]) H. M. SMALLWOOD, J. Am. chem. Soc. **51**, 1985. 1929.

[8]) G. B. KISTIAKOWSKI, J. Am. chem. Soc. **50**, 2315. 1928.

[9]) Vgl. H. B. DIXON, J. chem. Soc. London **99**, 588. 1911; J. WHEELER, J. chem. Soc. London **105**, 2608. 1914.

[10]) Vgl. z. B. H. B. DIXON, Phil. Trans. **175**, 617. 1884; BAKER, J. chem. Soc. London **65**, 611. 1894; H. TRAMM, Z. physikal. Ch. **105**, 397. 1923; W. H. RODEBUSH u. J. C. MICHALEK, J. Am. chem. Soc. **51**, 748. 1929; L. HARRIS u. C. B. WOOSTER, J. Am. chem. Soc. **51**, 2121. 1929; R. H. PURCELL, J. chem. Soc. London, **1928**, 1207; ferner den Abschnitt „Trocknen". Zusammenfassung: J. W. SMITH, The effects of moisture on chemical and physical changes. New York 1929.

analytische teilen. Für unsere Zwecke werden wir, wenn irgendmöglich, die letzteren vorziehen, da sie bei großer Genauigkeit unverhältnismäßig weniger Zeit beanspruchen. Alkalimetrische und jodometrische Messungen werden im Vordergrunde stehen, auch sind Methoden, die auf die Volumbestimmung von Gasen hinauskommen, vielfach vorteilhaft zu verwenden.

Bei Verwendung von chemisch-analytischen Methoden ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß während der Ausführung der Analyse (häufig auch durch die analytisch-chemischen Reaktionen selbst) der Zustand des zu analysierenden Gemenges sich ändert. Es dürfen daher nur solche analytische Methoden verwendet werden, deren wesentliche Operation so wenig Zeit erfordert, daß die inzwischen eintretenden Änderungen nur Verschiebungen im Resultat bedingen, die innerhalb der zulässigen Fehler fallen. Je langsamer die zu untersuchende Reaktion verläuft, um so weniger ist man im allgemeinen in der Wahl der analytischen Methoden beschränkt; man wird andererseits bei rasch verlaufenden Vorgängen gezwungen sein, unter Verzicht auf größere Genauigkeit die rascheste Methode zu verwenden. Zum raschen Abpipettieren benutzt man vorteilhaft Pipetten, die mit Dreiweghahn versehen sind (Fig. 135). Man saugt bis über den Hahn an, schließt durch eine halbe Drehung die Pipette ab und entleert nur den unteren Teil durch eine zweite halbe Drehung. Auch sog. Überlaufpipetten sind sehr empfehlenswert. Ihre Anwendung ergibt sich ohne weiteres aus der Betrachtung der nebenstehenden Figur. Sehr vorteilhaft ist es, um rasche Füllung der Pipetten zu bewirken, das Ansaugen nicht mit dem Munde, sondern mit einem evakuierten Windkessel (vgl. S. 235) vorzunehmen (zu mal bei größeren Pipetten).

Fig. 539. Ueber-

Man wird ferner bei Fällungsanalysen die erste Ausfällung, bei Maßanalysen den ersten Farbumschlag als maßgebend notieren, ohne Rücksicht auf spätere Nachfällungen oder Farbänderungen.

Maßanalytisches Verfahren. Über die Grundlage der Maßanalyse und die Einzelheiten ihrer Ausführung sind zwar zahlreiche Anweisungen vorhanden, doch gibt es immerhin manche praktische Regeln, die nicht allgemein berücksichtigt werden.

Die Maßanalyse beruht darauf, daß die Menge des zu bestimmenden Stoffes aus dem Volum des verbrauchten Reagens erschlossen wird, welches erforderlich ist, um einen bestimmten augenfälligen Vorgang, die Endreaktion eintreten zu lassen. So kann man die Menge eines Alkalis aus dem Volum einer Säurelösung von bekanntem Gehalt bemessen, welche erforderlich ist, um in der mit Phenolphthalein rot gefärbten Lösung eben

Entfärbung hervorzubringen. Die Schärfe der Messung hängt von der Schärfe der Endreaktion ab, und man muß, bevor man irgendein Verfahren für eine Versuchsreihe anwendet, sich zunächst überzeugen, wie scharf die Endreaktion ist, d. h. wie wenig vom Reagens genügt, um die Erscheinung unzweideutig zu geben. Danach kann man den Mindestwert der für jede Messung erforderlichen Reagensmengen bestimmen und über den Maßstab der Versuchsanordnung entscheiden, den man aus technischen Gründen tunlichst klein wählt. Man richtet sich so ein, daß der mögliche Fehler jeder einzelnen Messung nicht über 1% ist. Dies gilt für durchschnittliche Versuche; unter Umständen kann natürlich eine größere Genauigkeit geboten sein, oder man muß sich aus anderen Gründen mit einer geringeren begnügen.

Mit der Verdünnung der Meßflüssigkeit nehmen einerseits die von der Volummessung herrührenden Fehler ab[1]), andererseits bedingt die schwierige Erkennung der Endreaktion einen zunehmenden Fehler. Man wählt (abgesehen von anderen Umständen) die Verdünnung so, daß ein halber Tropfen (0,02—0,03 cm^3) mehr oder weniger von dem Reagens einen deutlich erkennbaren Unterschied gibt.

Auf die allgemein für die acidimetrische Titration geltenden Gesichtspunkte kann hier nur hingewiesen werden[2]).

Die in der Jodometrie verwendete Natriumthiosulfatlösung wird durch eine Spur Natriumcarbonat viel beständiger. Die Oxydation von Sulfitlösungen durch Luft wird durch Zusatz von ein wenig Glycerin oder Mannit sehr stark verlangsamt. Stärkekleister macht man haltbar, indem man ihm eine Messerspitze Quecksilberjodid hinzufügt; die allmähliche Koagulation wird jedoch hierdurch nicht verändert. Stets gebrauchsfertig ist die im Handel befindliche „lösliche Stärke" von der man eine Messerspitze in einem Reagensglas voll heißen, nicht kochenden Wassers löst.

Soll ein Chlorid nach VOLHARD titriert werden, so setzt man eine bekannte Menge überschüssiger Silbernitratlösung und etwas Äther zu, schüttelt eine Weile, läßt absitzen und titriert mit Rhodan zurück. Bei Bromiden und Jodiden ist das Zusetzen von Äther nicht erforderlich (vgl. V. ROTHMUND und H. BURGSTALLER[3])).

[1]) Es sind hier und in der Folge bei derartigen Erörterungen stets relative Fehler gemeint.

[2]) Ausführliches über Indikatoren siehe bei A. THIEL, Der Stand der Indikatorenfrage. Stuttgart 1911; N. BJERRUM, Die Theorie der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren. Stuttgart 1914. Beide in der Sammlung AHRENS (Stuttgart bei F. Enke); L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1922; J. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. 1923 (Berlin, J. Springer). J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse. Berlin, J. Springer, 1929.

[3]) Z. anorg. Ch. 63, 330. 1909.

In manchen Fällen kann man von vornherein das Reagens und den Indikator zusetzen und die Zeit bis zum Auftreten der Reaktion beobachten, sog. „Kompensationsmethode"[1]).

Häufig kann eine Reaktion auch dadurch verfolgt werden, daß die Menge eines durch die Reaktion entstehenden Gases gemessen wird; hierbei ist besonders darauf zu achten, daß Verzögerungen in der Entwicklung der Blasen durch Schütteln verhindert werden[2]).

Gelegentlich kann auch ein Reaktionsprodukt durch Ausfrieren isoliert werden[3]). Auch rasche Entfernung eines entstehenden gelösten Gases durch einen Strom eines indifferenten Gases kommt in Betracht[4]).

Eine große Rolle spielt in der chemischen Kinetik die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel. Kleine Verunreinigungen können häufig die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark beeinflussen[5]).

Bei der Reinigung der Lösungsmittel sind vor allem gewisse allgemeine Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Da es gelegentlich unverhältnismäßig schwer oder unmöglich sein kann, ein Lösungsmittel praktisch völlig frei von irgendwelchen Verunreinigungen zu machen, wird man die in Betracht kommenden Verunreinigungen kritisch daraufhin prüfen müssen, welchen Einfluß sie auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben können. Z. B. wird man den Gehalt an solchen Verunreinigungen künstlich erhöhen oder diesen sogar selbst als Lösungsmittel verwenden, um daraus Schlüsse in bezug auf ihren Einfluß als Verunreinigung zu ziehen. Dabei darf man allerdings nicht außer acht lassen, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung von Lösungsmittelgemischen häufig nicht linear ist. Immerhin wird man meist damit rechnen können, daß ein Lösungsmittel, in dem die betreffende Reaktion nicht wesentlich schneller verläuft, als in dem zu reinigenden, durch seine Anwesenheit als geringe Verunreinigungen keine wesentliche Beschleunigung hervorruft. Eine einfache Überlegung zeigt ganz allgemein, daß Beimengung eines Stoffes, für den die betreffende

[1]) Vgl. W. Harcourt u. V. Esson, Phil. Trans. **157**, 117. 1867; eine ausführliche kritische Diskussion dieser Methode findet sich bei J. M. Bell, J. physical Chem. **7**, 61. 1903.

[2]) Vgl. G. Bredig u. R. W. Balcom, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 740. 1908; H. O. Jones u. A. W. Richardson, J. chem. Soc. London **81**, 1140. 1902; F. E. Lamplough, Pr. Cambridge Soc. **14**, 580. 1908, wo eine Anordnung zum Rühren während der Reaktion beschrieben ist; J. N. Brönsted u. K. Pedersen, Z. physikal. Ch. **108**, 185. 1924; A. Mittasch, Z. angew. Ch. **1903**, 11; K. J. Pedersen, J. Am. chem. Soc. **49**, 2681. 1927.

[3]) J. H. Hibben, J. Am. chem. Soc. **50**, 940—50. 1928.

[4]) E. Abel, H. Schmid u. S. Babad, Z. physikal. Ch. **136**, 135. 1928.

[5]) Vgl. z. B. A. Titoff, Z. physikal. Ch. **45**, 641. 1903; H. v. Halban, Z. physikal. Ch. **67**, 129. 1909; H. v. Halban u. A. Kirsch, Z. physikal. Ch. **82**, 325. 1913.

Konstante einen kleineren Wert hat, harmloser ist (wenn die Mischungsregel für die betreffende Eigenschaft auch nur ganz angenähert gilt), als wenn das Gegenteil der Fall ist.

Grundsätzlich ist zu sagen, daß vor allem chemische Reinigungsverfahren die Gefahr in sich bergen, statt der zu entfernenden Verunreinigungen andere in das Lösungsmittel zu bringen[1]).

Besonderer Erwägung bedarf das Problem der Trocknung[2]). Bei hochsiedenden, mit Wasser wenig mischbaren Lösungsmitteln läßt sich unter Umständen weitgehende Trocknung durch Abdestillieren eines Vorlaufes erreichen[3]). Andererseits ist es häufig durch starke Abkühlung möglich, Spuren von Feuchtigkeit nachzuweisen, da bei tiefer Temperatur durch diese eine Trübung entsteht (Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe). Bei der Anwendung von Trockenmitteln ist, wenn man nicht von ihnen abdestillieren kann, sorgfältig zu prüfen, ob sie wirklich in dem betreffenden Lösungsmittel genügend unlöslich sind. Im übrigen muß natürlich bei der Wahl des Trockenmittels darauf geachtet werden, daß es mit den Lösungsmitteln nicht, unter Bildung löslicher Produkte, reagiert. Kohlenwasserstoffe wird man vorteilhaft mit Natrium, oder noch besser mit der flüssigen Kalium-Natriumlegierung trocknen, dagegen darf Natrium zur Trocknung von Halogenverbindungen nur mit Vorsicht verwendet werden (Explosionsgefahr!); Phosphorpentoxyd ist, wo es nicht mit dem Lösungsmittel reagiert, sehr geeignet[4]). Ein vorzügliches, chemisch indifferentes Trockenmittel ist Magnesiumperchlorat[5]), das aber z. B. in Äther löslich und deshalb für diesen nicht verwendbar ist.

Die äußersten Grade der Trockenheit werden erst nach sehr langer Berührung mit dem Trockenmittel erreicht. Angeblich sollen nach so hochgradiger Trocknung auch Reaktionen langsam verlaufen, die sonst meßbar schnell erfolgen (Einstellung von Assoziationsgleichgewichten usw.)[6]).

[1]) Vgl. G. JAFFÉ, Ann. Physik **25**, 261. 1908.

[2]) Vgl. auch den Abschnitt „Trocknung".

[3]) Vgl. HANSEN, Z. physikal. Ch. **48**, 593. 1904 (Nitrobenzol).

[4]) Über Prüfung auf Freiheit von niederen Oxyden vgl. R. H. K. PETO, J. chem. Soc. London **121**, 692. 1922; G. I. FINCH u. R. P. TRASER, J. chem. Soc. London **129**, 117. 1926.

[5]) H. H. WILLARD and G. F. SMITH, J. Am. chem. Soc. **44**, 2255/59. 1922; über Bariumperchlorat als Trockenmittel vgl. G. F. SMITH, Chem. Ztrblt. **1929** II, 404. **1930**, I, 1351; S. LENHER u. S. B. TAYLOR, Ind. eng. Chem. (Anal. Edit.) **2**, 58. 1930.

[6]) Vgl. H. B. BAKER, J. chem. Soc. London **101**, 2339. 1912; **121**, 568. 1922; **123**, 1223. 1923; **1927**, 2902; **1928**, 1051; **1929**, 1661. — A. SMITS, J. chem. Soc. London **125**, 1068. 1924; **1926**, 2657; **1928**, 2399; Z. physikal. Ch. **129**, 33. 1927. — J. W. SMITH, Phil. Mag. (7) **8**, 380. 1929. Dagegen S. LENHER u. F. DANIELS, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 606. 1928; J. physical Chem. **33**, 1579. 1929; J. Am. chem. Soc. **51**, 2948. 1929; BRISCOE, PEEL u. ROBINSON, J. chem Soc. London **1929**, 368.

Es seien die bisher verwendeten Lösungsmittel mit den Veröffentlichungen zusammengestellt, in denen sich Angaben über ihre Reinigung finden:

Wasser[1]), Methylalkohol[2]), Äthylalkohol[3]), Isobutylalkohol[4]), Amylalkohol[5]), Äther[6]), Aceton[7]), Formaldehyd[8]), Acetaldehyd, Paraldehyd[9]), Essigsäure[10]), Methylacetat[11]), Äthylacetat[12]), Methylbutyrat[13]), Isobutylacetat[14]), Essigsäureanhydrid[15]), Acetonitril[16]), Propionitril[17]), Valeronitril[18]), Chloroform[19]), Tetrachlorkohlenstoff[20]), Schwefelkohlenstoff[21]), Nitro-

---

1) Vgl. den Abschnitt über Leitfähigkeit, ferner auch A. TITOFF (s. o.).

2) GYR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4312. 1908; P. KLASON u. E. NORLIN, Ark. f. Kemi 2, Nr. 24, Chem. Ztrblt. **1906**, II, 1480; F. M. PERKIN u. L. PRATT, Pr. chem. Soc. London 23, 304. 1907; J. chem. Soc. London **95**, 159. 1909; S. YOUNG u. E. C. FORTEY, J. chem. Soc. London 81, 718. 1902; P. WALDEN, Z. physikal. Ch. 46, 103. 1903; H. H. BATES, J. M. MULLALY u. H. HARTLEY, J. chem. Soc. London **123**, 401. 1923; J. K. HAYWOOD, J. physical Chem. 3, 317. 1899; J. Am. chem. Soc. 21, 994. 1899; M. WREWSKY, Z. physikal. Ch. 81, 1. 1913; H. HARTLEY u. H. R. RAIKES, J. chem. Soc. London **127**, 524. 1925.

3) L. W. WINKLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3612. 1905; P. KLASON u. E. NORLIN (s. o.), K. A. BURKE u. F. G. DONNAN, J. chem. Soc. London 85, 555. 1904; D. KLEIN, J. physical Chem. **15**, 1. 1911; P. WALDEN (s. o.); J. H. HILDEBRAND u. P. S. DANNER, J. Am. chem. Soc. 44, 2824, 2832. 1922; A. CASTILLE u. V. HENRI, Bl. Soc. chim. Biol. **6**, 299. 1924.

4) K. F. BRUNNEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1000. 1911.

5) D. KLEIN, s. o.

6) J. WADE u. H. FINNEMORE, J. chem. Soc. London **95**, 1842. 1909; D. TYRER, J. chem. Soc. London, **99**, 1633. 1911.

7) P. WALDEN, s. o.

8) A. BRANN, J. Am. chem. Soc. **40**, 793. 1918; P. WALDEN, s. o.

9) R. HOLLMANN, Z. physikal. Ch. **43**, 131. 1903; P. WALDEN, s. o.

10) K. J. P. ORTON, M. G. EDWARDS u. H. KING, J. chem. Soc. London **99**, 1178. 1911.

11) D. KLEIN, s. o.

12) E. BECKMANN, Z. physikal. Ch. **18**, 488. 1895; D. KLEIN, s. o.

13) D. KLEIN, s. o.

14) D. KLEIN, s. o.

15) K. J. P. ORTON u. M. JONES, J. chem. Soc. London **101**, 1720. 1912; P. WALDEN, s. o.

16) P. WALDEN, s. o.

17) P. WALDEN, s. o.; D. KLEIN, s. o.

18) D. KLEIN, s. o.

19) TYRER, s. o.; J. WADE u. H. FINNEMORE, J. chem. Soc. London **85**, 938. 1904; E. BECKMANN u. O. FAUST, Z. physikal. Ch. **89**, 249. 1915.

20) D. KLEIN, s. o.; ST. BUGARSZKY, Z. physikal. Ch. **71**, 709. 1910; G. JAFFÉ, Ann. Physik **25**, 261. 1908; H. GRÜSS, Z. Elektrochem. **29**, 144. 1923; TYRER, s. o.

21) D. KLEIN (s. o.); ST. BUGARSZKY (s. o.); G. JAFFÉ (s. o.); D. TYRER (s. o.); J. ZAWIDZKI, Z. physikal. Ch. **35**, 129. 1900; O. BACH, J. pr. Ch. **134**, 290. 1882; G. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **99**, 71. 1921; M. A. ROSANOFF u. C. W. EASLEY, Z. physikal. Ch. **68**, 641. 1910; J. Am. chem. Soc. **37**, 301. 1915; F. KOREF, Ann. Physik **36**, 62. 1914; J. SAMESHIMA, J. Am. chem. Soc. **40**, 1503. 1918.

methan[1]), Methylrhodanid, Äthylrhodanid[2]), Furfurol[3]), Hexan[4]), Cyclohexan[5]), Benzol[6]), Brombenzol[7]), Nitrobenzol[8]), Benzolnitril[9]), ferner Angaben über die Reinigung vieler organischer Verbindungen[10]).

Von physikalischen Eigenschaften bzw. Methoden, die bisher zur Verfolgung von Reaktionen in flüssigen Systemen Verwendung fanden, seien die folgenden erwähnt:

Dichte[11]), Dilatometrie[12]), Schmelzpunkt[13]), Viskosität[14]), Kalorimetrie[15]), Extinktion[16]), Lichtabsorption durch eine entstehende Trübung[17]), Verschiebung einer Absorptionsbande[18]), Leitfähigkeit[19]), Ausscheidung eines unlöslichen Produktes[20]), Polarimetrie[21]). Gelegentlich wurden Reaktionen auch

---

[1]) P. WALDEN, s. o.; ferner J. W. WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. 47, 2644. 1925.

[2]) P. WALDEN, s. o.

[3]) GETMAN, J. physical Chem. 28, 212. 1924.

[4]) A. CASTILLE u. V. HENRI, s. o.; G. JAFFÉ, s. o.

[5]) T. W. RICHARDS u. J. W. SHIPLEY, J. Am. chem. Soc. 41, 2008. 1919.

[6]) L. KAHLENBERG, J. physical Chem. 6, 1. 1902; E. GROSCHUFF, Z. Elektrochem. 17, 348. 1911; J. JAFFÉ, s. o.; T. W. RICHARDS, W. C. CARVER, W. C. SCHUMB, J. Am. chem. Soc. 41, 2019. 1919.

[7]) ST. BUGARSZKY, Z. physikal. Ch. 71, 709. 1910.

[8]) S. L. BRUNER u. A. GALECKI, Z. physikal. Ch. 84, 516. 1913; HANSEN (s. o. S. 724, Anm. 3), F. HEHLGANS, Z. techn. Physik, 10, 634, 1929.

[9]) D. KLEIN, s. o.; P. WALDEN, s. o.

[10]) J. TIMMERMANS, Bl. Soc. chim. Belg. 24, 244. 1910; 25, 300. 1911; 31, 389. 1923; J. Chim. physique 20, 491. 1923; 23, 733, 747. 1927; 25, 411. 1928. Zusammenfassung: J. TIMMERMANS, La notion d'espèce en chimie. Paris 1928 (Gauthiers-Villars).

[11]) K. KOELICHEN, Z. physikal. Ch. 33, 129. 1900.

[12]) J. N. BRÖNSTED, M. KILPATRICK u. M. KILPATRICK, J. Am. chem. Soc. 51, 532. 1929; GUGGENHEIM, Phil. Mag. 1, 538. 1926; M. KILPATRICK, J. Am. chem. Soc. 50, 2821. 1928.

[13]) J. F. SUYVER, Rec. Trav. chim. 24, 377. 1905.

[14]) F. THOLE, Z. physikal. Ch. 74, 683. 1910; A. E. DUNSTAN u. A. G. MUSSELL, J. chem. Soc. London 99, 565. 1911.

[15]) W. TSCHELINZEW, Chem. Ztrblt. 1912, II, 1899; J. N. BRÖNSTED u. R. LIVINGSTON, J. Am. chem. Soc. 49, 440. 1927.

[16]) R. PUMMERER u. F. ECKERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2316. 1913; H. v. HALBAN u. H. GEIGEL, Z. physikal. Ch. 96, 233. 1920; H. v. HALBAN, A. MACKERT u. W. OTT, Z. Elektrochem. 29, 446. 1923.

[17]) C. K. JABLCZYNSKI u. Z. WARSZAWSKA-RYTEL, Bl. Soc. chim. France (4) 39, 409. 1926.

[18]) H. HARTRIDGE u. F. W. ROUGHTON, Chem. Ztrblt. 1924, I, 1544.

[19]) A. WERNER u. F. GUBSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 579. 1901; W. J. MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2609. 1910; G. A. ABBOTT, J. Am. chem. Soc. 31, 763. 1909; A. C. D. RIVETT u. N. V. SIDGWICK, J. chem. Soc. London, 97, 732. 1910; F. FROHWEIN, Z. anorg. Ch. 110, 118. 1920.

[20]) O. u. J. MASSON, Z. physikal. Ch. 70, 290. 1910.

[21]) Zahlreiche Arbeiten über Zuckerinversion s. u.; ferner z. B. C. TUBANDT, Lieb. Ann. 339, 41. 1905.

durch Beobachtung der Änderung, welche die optische Drehung des Lösungsmittels durch die Reaktion erfuhr, verfolgt[1]), Dielektrizitätskonstante[2]).

Auch die räumliche Fortpflanzung einer chemischen Reaktion im flüssigen System wurde verfolgt[3]).

Gefäße zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die untersuchte Flüssigkeit weder durch Berührung mit Luft, noch durch die im Innern einer teilweise gefüllten Flasche eintretende Verdunstung eine meßbare Änderung erleidet. Dann bringt man die im Thermostat vorgewärmten Anteile der Reaktionsflüssigkeit in etwas größerer Menge zusammen, als für die beabsichtigte Zahl von Einzelbestimmungen erforderlich ist, und läßt sie in einer verschlossenen Flasche bei konstanter Temperatur stehen. Zu passenden Zeiten entnimmt man der Flasche mittels der Pipette geeignete Flüssigkeitsmengen, um an ihnen die Messung auszuführen. Auf diese Weise kann man z. B. bei Bestimmungen der Zuckerinversion oder der Methylacetatkatalyse bei gewöhnlicher Temperatur verfahren.

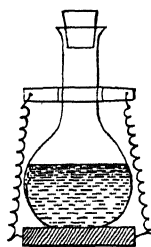



Fig. 540. Belasteter Rund-

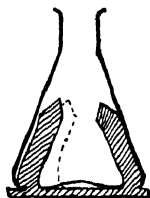



Fig. 541. Belasteter Kolben

Die Flasche muß im Thermostat bis nahe zur Mündung untergetaucht sein, damit keine Destillation des Inhaltes an den oberen, kälteren Teil stattfindet. Um diese Stellung auch nach teilweiser Entleerung des Inhaltes zu sichern, beschwert man mit einer Bleiplatte, die man bei ständigem Gebrauch mittels Marineleim, Siegellack oder einer Mischung von Harz und Wachs an den Boden der Flasche kittet. Pfeffer empfiehlt durch Federn gehaltene Belastungsplatten, die sich bequemer anbringen und entfernen lassen (Fig. 540). Denselben Zweck erfüllen sternförmige aus Bleiblech, deren Lappen sich um das Gefäß (am besten einen Erlenmeyer-Kolben) schließen (Fig. 541).

Ist eine solche Anordnung nicht anwendbar, so verteilt man die für eine Messung erforderliche Flüssigkeitsmenge in aus dünnem Glase gezogene Behälter von den beistehenden Formen (Fig. 542). *I* und *II* dienen bei gewöhnlicher Temperatur für Gemische, welche einen flüchtigen oder durch die Bestandteile der Luft veränderlichen Stoff enthalten; *I* wird an beiden Enden entweder zugeschmolzen, oder, was in vielen Fällen angeht, durch

---

1) T. S. Patterson u. A. McMillan, J. chem. Soc. London **91**, 504. 1907; **93**, 1041. 1908; Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2564. 1907.

2) A. Bramley, Physic. Rev. **25**, 858. 1925.

3) F. Th. K. Meinecke, Diss. Leipzig 1908.

Kügelchen von Klebwachs verschlossen. *II* ist ein Meßkölbchen mit Marke und Glasstopfen, bei welchem man den oberen Teil des Halses recht kurz hält.

Für höhere Temperaturen dient *III*, welches mittels einer Pipette mit schmalem Schnabel durch die obere Endung gefüllt wird; es muß darauf geachtet werden, daß dieser Teil nicht benetzt wird. Nach dem Füllen wird zugeschmolzen.

Handelt es sich bei höherer Temperatur (bis 100°) nur darum, die Verdunstung des Wassers zu vermeiden, so kann man in vielen Fällen einfache Zylinder von der Gestalt der Probierröhrchen anwenden, die mit einem

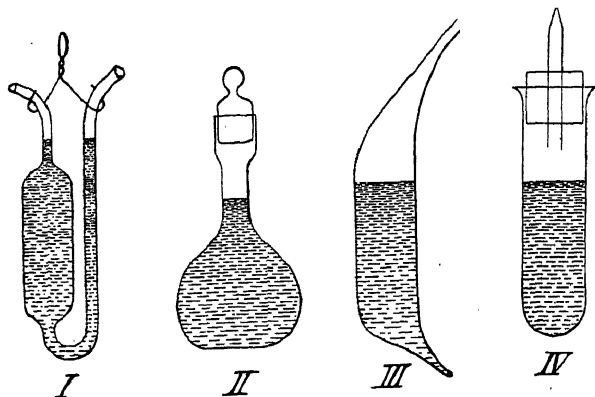



Fig. 542. Reaktionsgefäße

Kautschukstopfen, der eine kapillar ausgezogene Glasröhre trägt, verschlossen werden (Fig. 542, *IV*). Diese Anordnung hat sich beispielsweise bei Messungen der Inversion des Rohrzuckers durch sehr verdünnte Säuren bei 100° bewährt.

Ebenfalls bei höheren Temperaturen gewährt häufig die sog. LANDOLTsche Form (Fig. 543) Vorteile. Die beiden Anteile des Reaktionsgemenges werden getrennt in die beiden Schenkel des Reaktionsgefäßes gebracht, worauf man das Rohr zuschmilzt und das Gefäß in den Thermostat bringt, wo die beiden Flüssigkeitsanteile die Versuchstemperatur annehmen. Im gewünschten Moment wird die Reaktion durch Umkehren des Gefäßes und kräftiges Durchschütteln in Gang gebracht.

Um die Gefäße (Fig. 542, *III* und 543) zu öffnen, ritzt man die ausgezogenen Enden mit dem Glasmesser an und bricht die Spitze ab, wozu zweckmäßig ein aus Glasstab gebogener Haken dient. Gefäße, in denen starker Überdruck herrscht, werden — wie es beim Öffnen der „Bombenröhre" üblich ist — durch Hineinhalten der äußersten Spitze in eine Flamme geöffnet.

Bei der Analyse kann man meist so verfahren, daß die Hauptmenge des Inhalts ohne viel Sorge um die Vollständigkeit der Entleerung in einen geeigneten Behälter übergeführt und annähernd titriert wird. Mit dieser Flüssigkeit wird dann das Gefäß nachgespült und die Titrierung sorgfältig beendigt.

Bei allen feineren Messungen hat man zu beachten, daß Glasgefäße, namentlich ungebrauchte, an wässerige Lösungen Alkali abgeben, und zwar besonders bei höheren Temperaturen. Es werden gegenwärtig Glassorten in den Handel gebracht, welche in dieser Beziehung besonders widerstandsfähig sind[1]), und in Fällen, in denen es hierauf ankommt, wird man die Geräte aus solchem Glase anfertigen. Ein gutes Mittel, diesen Fehler auch bei gewöhnlichem Glase sehr einzuschränken, ist die Behandlung der Gläser mit Wasserdampf (s. S. 399).

Fig. 543. LANDOLTsches Doppelrohr

Die Geschwindigkeit sehr rasch verlaufender Reaktionen läßt sich unter Umständen auf folgende Weise messen: Man läßt Lösungen der miteinander reagierenden Stoffe aus getrennten Behältern ausströmen, sich vereinigen, vermischen und die Mischung durch ein Rohr weiterströmen. Kennt man die Strömungsgeschwindigkeit, so genügt es, an verschiedenen Stellen des Wassers die Größe einer von dem Verlauf der Reaktionen abhängigen Eigenschaft (z. B. Farbe) zu bestimmen[2]). Dabei muß sichergestellt werden, daß die Mischungszeit vernachlässigt werden kann[3]).

Auf einige Reaktionen soll hier näher eingegangen werden, weil sie gelegentlich als Mittel zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen verwendet werden[4]).

[1]) Insbesondere von SCHOTT U. GENOSSEN, Jena.

[2]) Vgl. H. HARTRIDGE u. F. W. ROUGHTON, Pr. Roy. Soc. (A) **104**, 376. 1923; 102, 575. 1923; Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 336. 1923; Pr. Cambridge Soc. 22, 426. 1924; R. N. SAAL, Rec. Trav. chim. 47, 264. 1928; H. SCHMID, Z. physikal. Ch. **141**, 41. 1929; F. J. W. ROUGHTON, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 439, 470, 1930.

[3]) Untersuchungen über Vermischungszeit finden sich bei L. E. DODD, J. physical Chem. **31**, 1761. 1928, F. J. W. ROUGHTON, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 470, 1930.

[4]) Über andere Beispiele (außer H'· und OH') der Bestimmung der Konzentration eines Stoffes auf Grund seiner katalytischen Wirkung vgl.: F. FEIGL u. E. CHARGOFF, Z. anal. Ch. **74**, 376. 1928; G. STEIGER, J. Am. chem. Soc. **30**, 219. 1908; SMITH u. LINDBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1709. 1928; SMITH, Z. physikal. Ch. **25**, 144. 1898; TREVOR, ebenda **10**, 321. 1892; BREDIG u. FRÄNKEL, Z. Elektrochem. **11**, 525. 1905; WEISZ, Z. physikal, Ch. **54**. 345, 1906.

Katalyse von Methyl- oder Äthylacetat durch verdünnte Säuren[1]). Man richtet sich eine Bürette nebst Vorratsflasche nach Fig. 129 und 131, S. 229ff. her und füllt in letztere eine etwa $^1/_{10}$ äquivalent normale Lösung von Barythydrat oder kohlensäurefreiem Natron.

Zur Herstellung einer klaren Barytlösung verfährt man zweckmäßig folgendermaßen (die Angaben gelten für 1 l der $^1/_{10}n$-Lösung): Man löst in der Siedehitze 20—30 g Barytkristalle in etwa 250 cm³ Wasser und läßt die trübe Flüssigkeit erkalten, wobei man während des Erkaltens die Kochflasche mit einem Stopfen schließt, der mit einem Natronkalkrohr versehen ist. Beim Erkalten kristallisiert das überschüssige Hydrat aus und reißt das Carbonat mit, so daß man eine klare, gesättigte Lösung erhält, die bei Zimmertemperatur 0,4—0,5 äquivalent normal ist. Man spült dann die Vorratsflasche und Bürette mit kohlensäurefreier Luft aus, füllt etwa $^3/_4$ l kohlensäurefreies (Leitfähigkeits-)Wasser (S. 633) hinein, saugt nochmals kohlensäurefreie Luft durch und hebert oder saugt etwa 200—250 cm³ der gesättigten Lösung in die Flasche (am einfachsten durch ein Glasrohr, das an Stelle der Ausflußspitze der Bürette kommt). Durch kräftiges, wiederholtes Schütteln, mehrfaches Füllen und Entleeren der Bürette wird der Inhalt vermischt. (Fehler durch schlechtes Vermischen sind nicht selten.)

Nach der genauen Gehaltsbestimmung (z. B. mit Kaliumtetroxalat oder Bernsteinsäure) stellt man mittels dieses Barytwassers halbnormale Lösungen einiger Säuren (z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Monochloressigsäure) her und richtet einen Thermostaten auf konstante Temperatur, etwa 25°. In kleine, mit Bleibeschwerung versehene (S. 727) und durch Dämpfen gereinigte (S. 613) Fläschchen von 50 cm³ Inhalt, die man mit numerierten, paraffinierten[2]) Korkstopfen versieht, kommen zunächst 40 cm³ der Säurelösung, die nach dem Anwärmen im Thermostat mit 2 cm³

---

[1]) OSTWALD, J. pr. Ch. 28, 449, 1883. Eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes der Säure- und Alkalikatalysen derartiger Reaktionen gibt A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 322, 1927, wo auch die neuere Literatur angeführt ist.

[2]) Um Korkstopfen zu paraffinieren, wird geschmolzenes Paraffin in einem Becherglase auf etwa 120—130° erhitzt. Die Stopfen werden vollständig eingetaucht (wozu man sie zweckmäßig auf einen zugespitzten Draht spießt) und so lange im heißen Paraffin gelassen, bis die erste Gasentwicklung vorüber ist; hierauf bringt man sie rasch in kaltes Wasser. Derartige Stopfen sind nur bis zu einer gewissen Dicke paraffiniert und noch einigermaßen elastisch. Um Kork, Holz usw. durch und durch zu paraffinieren, läßt man sie längere Zeit vollständig bedeckt im heißen Paraffin und läßt sie darin bis unter 100° erkalten. Dem Paraffin ist unter Umständen Ceresin vorzuziehen, das bei tiefer Temperatur weniger spröde ist. Das Paraffin darf man nicht im Becherglas erstarren lassen, da beim unvorsichtigen Wiedererwärmen das Glas springt. Man gießt es in eine flache Schale und bohrt vor dem Schmelzen einige Löcher bis auf den Boden, oder erwärmt von der Seite her.

Methylacetat versetzt und kräftig umgeschüttelt werden. Man macht unmittelbar darauf die erste Titration mit 2 cm³ der Flüssigkeit und notiert die Zeit, um welche man den ersten Tropfen des Barytwassers zur Lösung hat fließen lassen, als den Anfangspunkt des Reaktionsverlaufes.

Zu passenden Zeiten, anfangs nach je 20—30 Minuten, später nach längeren Pausen, werden weitere Proben herausgenommen (wobei das Fläschchen stets im Wasser des Thermostats verbleiben muß) und titriert. Ein Rest von mindestens 10 cm³ bleibt mindestens zwei Tage im Thermostat stehen und dient zur Bestimmung des Endzustandes.

Ist a_0 der Anfangstiter der Flüssigkeit in Kubikzentimeter Barytwasser, $a_1, a_2 \ldots$ die bei den späteren Titrationen verbrauchten Mengen Barytwasser und A endlich der konstante Schlußtiter nach Erreichung des Endzustandes, so muß die Beziehung erfüllt sein

$$\frac{\log (A - a_0) - \log (A - a_n)}{0{,}4343\, t_n} = \text{konst.},$$

wo t die Zeit bedeutet. Es ist üblich, t in Minuten zu rechnen.

Die Gleichung ergibt sich daraus, daß, wenn C_0 die ursprüngliche Konzentration des Esters und C_t die zur Zeit t noch vorhandene ist, die Reaktionsgleichung erster Ordnung zur Beziehung $ln \frac{C_0}{C_t} = kt$ führt, wo k eine Konstante ist. Nun ist C_0 proportional $A - a_0$, C_t proportional $A - a_n$, woraus durch Substitution die obige Gleichung folgt.

Einen etwaigen Gang der Konstante läßt die obige Art der Berechnung weniger leicht erkennen, als eine andere, bei der die Zeit und die Konzentrationsänderung nicht von Anfang ab gerechnet werden, sondern von Titration zu Titration. Es seien a_m und a_n zwei Titrationen zu den Zeiten t_m und t_n. Die Formel lautet dann

$$\frac{\log (A - a_m) - \log (A - a_n)}{t_n - t_m} = 0{,}4343\, k.$$

Denselben Vorteil gewährt auch die angenäherte Beziehung (die rechnerisch häufig einfacher zu behandeln ist)

$$\frac{2\,(a_m - a_n)}{[(A - a_m) + (A - a_n)]\,(t_n - t_m)} = k.$$

Sie ergibt sich unmittelbar aus der Differentialgleichung des Reaktionsverlaufes

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \qquad \text{oder} \qquad -\frac{dC}{C \cdot dt} = k,$$

wenn man berücksichtigt, daß man für nicht zu große Zeitintervalle $\frac{dC}{dt}$ durch $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ ersetzen kann. Die Änderung der Konzentration des Esters (ΔC) ist proportional der Titerzunahme $a_m - a_n$; die mittlere Konzentration (C) des noch vorhandenen Esters während des Zeitintervalls t_m bis t_n ist gleich dem arithmetischen Mittel aus der Konzentration zur Zeit t_m (d. h. $A - a_m$) und der zur Zeit t_n (d. h. $A - a_n$), also

$$\frac{(A - a_m) + (A - a_n)}{2}.$$

Die Konstante ist für halbnormale Salzsäure, welcher 2,5 Volumprozent Methylacetat hinzugefügt wird, bei 25° gleich 0,0032. Der Mittelwert verschiedener unabhängiger Reihen muß auf weniger als 1% übereinstimmen, die aus den einzelnen Messungen berechneten Konstanten werden in den mittleren Perioden der Zersetzung, wo sie am genauesten ausfallen, bis 3% vom Mittel abweichen dürfen.

Man berechne den Einfluß eines Titrierfehlers von bestimmter Größe (z. B. 0,05 cm³) sowie eines Zeitfehlers (z. B. von fünf Sekunden) auf die relative Genauigkeit der Konstante nach Kap. 1, und zeichne die erhaltene Beziehung für verschiedene Werte von C_t oder $A - a_t$ auf, wo C_t in Prozenten der Gesamtmenge C_0 auszudrücken ist. Es ergibt sich, daß im Anfang die Zeitfehler, zum Schluß die Titrationsfehler einen relativ großen Einfluß haben.

Inversion des Rohrzuckers. Durch Auflösen von 20 g ungeblautem Zucker in Wasser zu 100 cm³ und sorgfältiges Filtrieren stellt man eine 20proz., vollkommen klare Lösung her, die man, wenn man sie längere Zeit aufbewahren will, am besten durch halbstündiges Erhitzen im Dampfbade sterilisiert. Dazu lassen sich sehr bequem die zur Aufbewahrung von Kindermilch dienenden Flaschen nach SOXHLET mit selbsttätigem Verschluß (nach Art des BUNSENschen Ventils) benutzen, welche man bei den Händlern von medizinischen Geräten erhalten kann; man benutzt die größeren Flaschen von 0,2—0,3 l und versäumt nicht, sie vor dem Gebrauch mit Dampf auszublasen.

Eine andere Art der vorübergehenden Sterilisierung besteht im Hinzufügen von etwas Campher, Thymol oder Quecksilberjodid zur Zuckerlösung.

Von dieser auf die Versuchstemperatur (25°) vorgewärmten Lösung werden 10 cm³ mit 10 cm³ gleichfalls vorgewärmter normaler Lösung der Säure (Chlorwasserstoff, Schwefelsäure) in einer 20 cm³ haltenden Flasche vermischt und alsbald auf ihre Drehung untersucht. Zu diesem Zweck hat

man vorher das Polarisationsrohr von der Gestalt Fig. 629, 630 S. 919 auf die Versuchstemperatur vorgewärmt, indem man den Mantel mit Wasser von 25° füllt und das Ganze einige Zeit im Thermostaten verweilen läßt. Man spült darauf das Beobachtungsrohr mit einigen Kubikzentimetern des Reaktionsgemenges aus und füllt hierauf das ganze Rohr und einen Teil des Einfüllrohres mit dem Reaktionsgemisch. Durch Neigen und Klopfen lassen sich etwaige Luftblasen leicht aus dem Beobachtungsrohr in das Einfüllrohr bringen. Die Flüssigkeit bleibt während des ganzen Reaktionsverlaufes im Beobachtungsrohr, welches nur während der Beobachtungen aus dem Thermostaten genommen wird, wo es an zwei Drahthaken hängt, so daß das Einfüllrohr über das Niveau der Badflüssigkeit herausragt. Vor der Beobachtung müssen natürlich die Deckgläser trocken gewischt werden. Durchfließenlassen von Wasser durch den Mantel während der Beobachtung ist bei raschem Arbeiten überflüssig. Statt eines Polarimeters kann zweckmäßig ein Saccharimeter verwendet werden (Auer-Licht als Lichtquelle).

In den ersten Phasen der Inversion verläuft der Vorgang so schnell, daß man bei wiederholten Einstellungen immer kleinere Werte erhält. Man macht alle 10 Sekunden eine Ablesung und nimmt aus drei oder fünf Ablesungen das Mittel, welches für die Zeit der mittleren Ablesung für gültig angesehen wird. Man läßt von der ersten Messung, durch die der Anfangspunkt bestimmt wird, bis zur zweiten etwa 30 Minuten vergehen und nimmt später zunehmend größere Zwischenräume.

Man stellt 10—20 Beobachtungen des Inversionsverlaufes, und dann nach einer Zeit, welche zehnmal so lang ist, als die zur halben Inversion erforderliche, die Messung des Endzustandes an. Sind a_0, a_1, $a_2 \dots$ die einzelnen Ablesungen, wo a_0 die erste ist, von der ab die Zeit gerechnet wird, und A die schließliche Ablesung in Graden und deren Dezimalen, so gilt die Beziehung

$$\frac{\log (a_0 - A) - \log (a_n - A)}{t_n} = 0{,}4343 \cdot k,$$

wo a_n eine der Ablesungen a_1, a_2, ... und t_n die zugehörige Zeit ist. Bei der Rechnung ist auf das Zeichen des Winkels zu achten, welcher von positiven Werten durch Null zu negativen übergeht.

Analog den S. 731 gemachten Betrachtungen können auch in diesem die Formeln

$$\frac{\log (a_m - A) - \log (a_n - A)}{t_n - t_m} =$$

und

benutzt werden.

Man zeichne sich die Beziehung zwischen a und t in rechtwinkligen Koordinaten auf und diskutiere den Einfluß der Fehler in a auf den Wert der Konstanten, um das Gebiet zu ermitteln, in welchem die Messungen die besten Werte der Konstanten ergeben.

Chlorwasserstoffsäure, auf die angegebene Weise in normaler Lösung mit einem gleichen Volum 20proz. Zuckerlösung vermischt, gibt für die Konstante den Wert 0,00472. Die einzelnen Messungen werden bei guter Arbeit nicht mehr als 1% vom Mittel abweichende Konstanten geben, wenn die Temperatur gut konstant war. Bei der Zuckerinversion, besonders in hohen Konzentrationen, muß genau auf die Temperatur geachtet werden, weil sie einen hohen Temperaturkoeffizienten hat.

Ein analoger Versuch mit Essigsäure geht fast genau 200mal langsamer, die erste einigermaßen brauchbare Messung kann erst nach 5—6 Tagen gemacht werden. Da in solchen Fällen der Endzustand nicht abgewartet werden kann, muß man die demselben entsprechende Drehung nach der Regel berechnen, daß für jeden Grad Rechtsdrehung der Rohrzuckerlösung vor der Inversion (0,44—0,005 t) Grad Linksdrehung nach vollständiger Inversion auftreten, wo t die Temperatur ist. Für 25° beträgt also die Linksdrehung 0,315° für jeden ursprünglichen Grad Rechtsdrehung. Die Formel ist zwar nicht völlig genau, indessen ist der etwaige Fehler nur gering und erreicht niemals 1% des ganzen Wertes. Bei relativen Bestimmungen ist sein Einfluß völlig verschwindend[1]).

[1]) Über Verfolgung der Zuckerinversion bei höherer Temperatur (100°), die unumgänglich ist, wenn es sich um sehr kleine Wasserstoffionenkonzentrationen handelt; siehe TH. PAUL, Z. physikal. Ch. 91, 745. 1916; Z. Elektrochem. 23, 86. 1917; J. E. TREVOR, Z. physikal. Ch. 10, 320. 1892; W. A. SMITH, Z. physikal. Ch. 25, 144. 1898; W. PALMAER, Z. physikal. Ch. 22, 504. 1896; bei 25° W. OSTWALD, J. pr. Ch. 29, 385. 1885; 31, 310. 1885; vgl. auch J. SPOHR, Z. physikal. Ch. 2, 194. 1888. — Über einen speziellen Thermostaten für polarimetrische Zwecke vgl. L. RAMBERG u. J. F. HEUBERGER, Kemisk. Tidsk. 40, 227. 1928. (Ref. Chem. Fabr. 2, 294. 1929.) Um sich darüber zu orientieren, mit welchen Zeiten etwa zu rechnen ist, kann man die folgenden Zahlen zugrunde legen. Die Geschwindigkeitskonstante (Minute, BRIGGsche Logarithmen), bezogen auf die Wasserstoffionenkonzentration 1, beträgt für verdünnte Säurelösungen bei 25° 0,00318 (OSTWALD), bei 48,18° 0,0804 (PALMAER), bei 100° 16—18 (SMITH u. TREVOR). Über die Verfolgung der Zuckerinversion bei höheren Säurekonzentrationen vgl. A. HANTZSCH u. A. WEISSBERGER, Z. physikal. Ch. 125, 256. 1927.

Verseifung von Äthylacetat durch Natronlauge. Man stellt sich nach S. 638 etwa $^1/_{10}n$ kohlensäurefreie Natronlauge her, deren Titer mit Kaliumtetraoxalat oder Bernsteinsäure festgestellt wird. Durch Abwägen und Lösen in Wasser stellt man sich ferner eine etwa $^1/_{60}n$ Äthylacetatlösung her. Je 50 cm³ der vorgewärmten Lösungen werden vermischt und kräftig durchgeschüttelt, worauf sofort 10 cm³ herausgenommen und rasch[1]) mit etwa $^1/_{100}n$ Salzsäure (Phenolphthalein) titriert werden. Anfangs nach 3, später nach 5, 10 usw. Minuten werden derartige Titrationen (im ganzen acht) wiederholt. Von dem Rest werden 10 cm³ abpipettiert und gut verschlossen etwa $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Schlußtiter bestimmt, der dem Überschuß des Natronhydrats über das Äthylacetat proportional ist.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\frac{\log a_t + \log(a_0 - a_e) - \log a_0 - \log(a_t - a_e)}{a_e \cdot t} = 0{,}4343\ k.$$

Hier bedeutet a den Titer des Reaktionsgemenges, d. h. die Anzahl Kubikzentimeter Salzsäure, die zur Neutralisation der herauspipettierten Menge erforderlich sind, und zwar a_t den Titer zur Zeit t (gerechnet von der ersten Titration) a_0 den Anfangstiter, a_e den Endtiter. Will man die Konstante für jedes Zeitintervall einzeln berechnen (vgl. S. 731), so benutzt man die Formel

$$\frac{\log a_n + \log(a_m - a_e) - \log a_m - \log(a_n - a_e)}{a_e \cdot (t_n - t_m)} = 0{,}4343\ k,$$

oder angenähert:

$$\frac{a_m - a_n \qquad 1}{t\left(\frac{a_m + a_n}{2} - e\right)} = k.$$

Um diese Konstante mit anderweitigen Messungen vergleichen zu können, muß man a in einer bestimmten Konzentrationseinheit (z. B. Grammäquivalenten im Liter) ausdrücken; hierzu multipliziert man sie mit dem Faktor $\frac{v}{N}$, wo v das herauspipettierte Volum in Kubikzentimetern, N der Titer der Salzsäure ist. Im obigen Beispiel war $v = 10$, $N = 0{,}01$, so daß der Faktor den Wert 1000 hat. Bei den in Beispiel 1 und 2 behandelten Vorgängen ist die Konstante unabhängig von der Konzentrationseinheit.

[1]) Man kann langsamer arbeiten, wenn man die herauspipettierten 10 cm³ in überschüssige titrierte (kalte) Salzsäure fließen läßt und den Überschuß mit Natronlauge zurücktitriert.

Über Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit bei überschüssigem Ester vgl. REICHER[1]); bei äquivalenten Mengen WARDER[2]); bei nahezu äquivalenten Mengen ARRHENIUS[3]).

Bestimmung der Ordnung des Reaktionsverlaufes. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (G), d. h. der Konzentrationsabnahme[4]) der reagierenden Stoffe pro Zeiteinheit von der jeweiligen Konzentration der reagierenden Stoffe läßt sich in vielen Fällen durch die Formel

$$G = -\frac{dC}{dt} = k\,(C_A^p \times C_B^q \times \ldots)$$

mehr oder weniger genau darstellen, wo G die Geschwindigkeit, C_A, $C_B \ldots$ die Konzentrationen der reagierenden Stoffe A, $B \ldots$; p, $q \ldots$ positive, meist nahezu ganzzahlige Exponenten, k eine Konstante — die sog. Geschwindigkeitskonstante — bedeuten. Die Summe der Exponenten $p + q + \ldots = n$ ist die sog. Ordnung des Reaktionsverlaufes, deren Ermittlung von erheblichem Interesse ist, da sie häufig nähere Einblicke in das, was man den „Mechanismus der Reaktion" nennt, gestattet.

Erster Weg. Man setzt für p, $q \ldots$ probeweise die Werte 1, 2 oder 3 ein[5]) und prüft das Beobachtungsmaterial daraufhin, für welche Werte von p, $q \ldots$ der Proportionalitätsfaktor k am besten den Charakter einer Konstanten zeigt. Die Prüfung wird sowohl an der Differentialformel

$$(G =) -\frac{dC}{dt} = k\,(C_A^p \times C_B^q \times \ldots)$$

wie an der integrierten Formel

$$\frac{f(C)}{t} = k$$

(wo f ein Funktionszeichen, t die Zeit ist) ausgeführt.

Es wird die Konstanz des Faktors k sowohl in jeder Versuchsreihe, als auch in verschiedenen — mit verschiedenen Anfangskonzentrationen angestellten — Versuchsreihen geprüft. Die Geschwindigkeit G kann angenähert als Konzentrationsänderung dividiert durch die zugehörige Zeit-

---

[1]) Lieb. Ann. 228, 257. 1885.

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 1361. 1881.

[3]) Z. physikal. Ch. 1, 110. 1887. Vgl. auch H. v. HALBAN, Z. physikal. Ch. 67, 129. 1909.

[4]) Nicht der „relativen" resp. „prozentischen" Konzentrationsabnahme.

[5]) Reaktionsverläufe höherer als dritter Ordnung sind bisher nur ganz wenige bekannt.

differenz $\left[\pm \frac{C_m - C_n}{t_m - t_n}\right]$ bestimmt werden, wenn man keine zu großen Zeit- resp. Konzentrationsdifferenzen in Betracht zieht (vgl. S. 732).

Zweiter Weg. Man sucht (am besten durch graphische Darstellung) aus dem gesamten Beobachtungsmaterial solche Zustände heraus, wo die Konzentration sämtlicher Stoffe bis auf einen (A) gleich sind. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten

$$\frac{G_1}{G_2} \text{ ist dann } = \frac{C^p_{A_1}}{C^p_{A_2}}; \qquad \text{woraus } p = \frac{\log G_1 - \log G_2}{\log C_{A_1} - \log C_{A_2}}.$$

In ähnlicher Weise werden die anderen Exponenten ermittelt.

Man kann auch zwei solche Zustände vergleichen, wo in einem Fall sämtliche Konzentrationen H-mal so groß sind als im anderen. Die Reaktionsordnung $n = p + q \ldots$ ist dann $= \frac{\log G_1 - \log G_2}{\log H}$. Experimentell ist es häufig einfacher, die Anfangskonzentrationen in der obigen Weise willkürlich zu variieren und mithin die Anfangsgeschwindigkeiten zu vergleichen.

Dritter Weg. Man stellt zwei Versuchsreihen an, so daß in einer Versuchsreihe sämtliche Anfangskonzentrationen H-mal so groß sind als in der anderen, und vergleicht die Zeiten, welche erforderlich sind, damit ein bestimmter Bruchteil des gesamten Vorganges abläuft (z. B. damit ein Drittel oder die Hälfte des in geringerer Konzentration vorhandenen Stoffes verschwunden ist).

Bei Reaktionsverläufen erster Ordnung sind die Zeiten unabhängig von H; bei Verläufen zweiter Ordnung umgekehrt proportional H, bei Verläufen $n$ter Ordnung umgekehrt proportional H^{n-1}.

Der vierte Weg ist nahe verwandt mit dem zweiten Wege. Man nimmt alle Stoffe bis auf einen (A), in so großem Überschuß, daß deren Konzentrationen während des ganzen Reaktionsverlaufes als praktisch konstant angesehen werden können. Die Geschwindigkeit hängt dann nur von der Konzentration von A ab und man ermittelt (bei konstant gehaltener Konzentration von B, C . . .) den Exponenten p nach einer der obigen Methoden. In gleicher Weise findet man q usw.

Häufig bewirken die Reaktionsprodukte eine Störung des normalen Reaktionsverlaufes, indem sich der Hauptreaktion eine andere Nebenreaktion überlagert, oder indem die entstehenden Produkte den Vorgang katalytisch beeinflussen, oder endlich, indem die Gegenreaktion merkliche Geschwindigkeit annimmt. Man kann sich in solchen Fällen verschieden helfen: der erste Weg führt nicht zum Ziel, die drei anderen dann, wenn man

Anfangsstadien vergleicht, wo die Menge der Reaktionsprodukte noch klein ist. Manchmal ist es auch möglich, die störenden Reaktionsprodukte dem Reaktionsgemisch zu entziehen. Umgekehrt ist es bisweilen angängig, von vornherein so große Mengen der Reaktionsprodukte zuzusetzen, daß die durch die Reaktion gebildeten dagegen verschwinden[1]).

Nach VAN 'T HOFF sind die Exponenten p, q ... aus theoretischen Gründen identisch mit den Molarkoeffizienten der Stoffe A, B usw. in der chemischen Gleichung, welche den Vorgang darstellt. Die sehr zahlreichen Abweichungen von dieser Regel sind meist Fingerzeige dafür, daß die chemische Bruttoformel den Vorgang nicht genügend darstellt und daß sehr rasch verlaufende Zwischenreaktionen stattfinden[2]).

Inhomogene Systeme sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Hierbei ist vor allen Dingen zu beachten, daß die Größe der Berührungsfläche und die Beschaffenheit der Stoffe direkt an der Berührungsfläche, sowie die Intensität der Durchrührung von entscheidendem Einfluß sind. Es ist daher von besonderer Wichtigkeit, diese Faktoren zu kennen, genau reproduzierbar zu gestalten und während des Versuchs entweder möglichst unveränderlich oder in berechenbarer Weise veränderlich zu erhalten. Im übrigen gilt das im vorangehenden Kapitel Gesagte[3]).

---

[1]) Vgl. H. v. HALBAN u. A. KIRSCH, Z. physikal. Ch. 82, 325, 1913.

[2]) Näheres bei VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik; VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische Chemie 1, 170; 3, 116; OSTWALD, Lehrbuch der Allgem. Chemie (2. Aufl.), 2 (2) 199; NERNST, Theoretische Chemie (8. Aufl.), 624; hier sehr reichhaltige Literaturangaben; und besonders MELLOR, Chem. Statics and Dynamics. London 1904. — Über die Behandlung und Integration kinetischer Messungen in komplizierteren Fällen siehe ferner: FUHRMANN, Z. physikal. Ch. 4, 89. 1889; ESSON, Phil. Trans. **156**, 216. 1866; WALKER, Z. physikal. Ch. 28, 177. 1899; KISTIAKOWSKY, daselbst 27, 252. 1898; BODENSTEIN, daselbst 29, 147, 295, 315, 429, 665. 1899; KÜHL, daselbst **44**, 385. 1903; ROEBUCK, J. physical Chem. **6**, 365. 1902; 9, 927. 1905; BRUNNER, Z. physikal. Ch. 52, 89. 1905; SKRABAL, Z. anorg. Ch. 42, 60. 1904; LUTHER u. SCHILOW, Z. physikal. Ch. 46, 772. 1903; BILTZ u. GAHL, Z. Elektrochem. **11**, 409. 1905; MIELI, Gazz. chim. ital. **36**, I, 490. 1906; **37**, II, 155, 636. 1907; MILLER, J. physical Chem. **11**, 9. 1907; DE LURY, daselbst 11, 47, 54. 1907; BRAY, Z. physikal. Ch. **54**, 463, 569, 731. 1906; ABEL, daselbst **56**, 558. 1906; KAUFLER, daselbst **55**, 502. 1906; LUTHER u. MCDOUGALL, daselbst **55**, 477. 1906; J. HIRNIAK, Z. physikal. Ch. **75**, 675. 1911; A. LOTKA, Z. physikal. Ch. 72, 508. 1910; C. L. JUNGIUS, Z. physikal. Ch. **49**, 368. 1904. — Zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten in strömenden Gasen siehe: BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **29**, 665. 1899; HUNTER, daselbst **53**, 441. 1903; WEGSCHEIDER, daselbst **35**, 577. 1900; JELLINEK, Z. anorg. Ch. **35**, 577. 1906; BODENSTEIN u. WOLGAST, Z. physikal. Ch. **61**, 322. 1908; K. P. BELL, J. physical Chem. **32**, 882. 1928.

[3]) Beispiele sind u. a. STEFAN, Wien. Akad. Ber. **98**. 1889; BOGUSKI, Z. physikal. Ch. 1, 558. 1887; NOYES u. COTTLE, daselbst 27, 579. 1898; BODENSTEIN, daselbst **21**, 113. 1899; RAYMAN u. ŠULC, daselbst 21, 481. 1896; GOLDSCHMIDT, daselbst **31**, 235. 1899; BREDIG und seine Schüler.

In neuerer Zeit wurden in zunehmendem Maße Untersuchungen über den zeitlichen Verlau' von Vorgängen in heterogenen festen Systemen ausgeführt[1]). Es handelt sich im wesentlichen um drei Gruppen von Vorgängen: Veränderungen in Metallegierungen, bei denen nicht in jedem Falle klargestellt ist, worin die Ursache der zeitlichen Veränderung der gemessenen Eigenschaften besteht[2]), Reaktionen zwischen den Gemengteilen von Gemengen aus Kristallpulvern[3]), und schließlich um den Zerfall von festen Verbindungen unter Freiwerden eines Gases bzw. um den umgekehrten Vorgang[4]). Bei Reaktionen der zuletzt genannten Art wurde auch die absolute Geschwindigkeit der freiwerdenden Gasmoleküle bestimmt[5]).

Gleichgewichte, homogene Systeme. Für Untersuchung von Gleichgewichten in gasförmigen und flüssigen einphasigen Systemen gelten im allgemeinen die gleichen Gesichtspunkte, die oben in bezug auf die Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeiten dargelegt wurden. Es handelt sich um die Bestimmung der Konzentration der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe.

Die Anzahl der Unbekannten ist durch die stöchiometrischen Beziehungen beim Umsatz eingeschränkt und kann noch weiter eingeschränkt werden durch die Wahl bekannter Ausgangskonzentrationen oder durch Bodenkörper[6]). Bei einigermaßen verdünnten Lösungen kann die angenäherte Gültigkeit der Gleichgewichtsgleichung innerhalb nicht zu weiter Konzentrationsgrenzen zur ferneren Einschränkung der Zahl der Unbekannten dienen.

[1]) Über Vorgänge in homogenen, festen Systemen liegen bisher kaum sichere Ergebnisse vor. Ein Fall dieser Art findet sich anscheinend in der Untersuchung von W. SCHMIDT u. E. BAIER, Z. Krist. 68, 477. 1928.

[2]) Vgl. W. FRÄNKEL u. L. MARX, Z. Metallk. **21**, 2. 1929. In bezug auf nichtmetallische Systeme: W. FRÄNKEL u. W. GOEZ, Z. Metallk. **17**, 12. 1925; A. SIEVERTS u. H. THEBERATH, Z. anorg. Ch. **144**, 60. 1925.

[3]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von W. JANDER, Z. angew. Ch. **41**, 73. 1928, wo sich auch eine Literaturzusammenstellung befindet.

[4]) Vgl. A. SIEVERTS u. H. THEBERATH, Z. physikal. Ch. **100**, 463. 1922; A. SIEVERTS, Z. physikal. Ch. **102**, 89. 1922; C. N. HINSHELWOOD u. E. J. BOWEN, Z. physikal. Ch. **101**, 504. 1922; B. TOPLEY u. J. HUME, Pr. Roy. Soc. London (A) **120**, 211. 1928; N. CENTNERSZWER u. Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **123**, 127. 1926; und dort angeführte frühere Arbeiten. S. ROGINSKY u. E. SCHULZ, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 21. 1928; Chem. Ztrblt. **1929**, I, 967; A. PREDWODITELEW u. A. WITT, Z. physikal. Ch. **132**, 47. 1928; H. SAITO, Chem. Ztrblt. **1927**, II, 1457, wo über Untersuchungen mit der „Thermowaage" von K. HONDA, Chem. Ztrblt. **1921**, II, 281, berichtet wird.

[5]) A. PREDWODITELEW, Z. Physik **51**, 136. 1928.

[6]) Dies kommt auf die Verknüpfung von homogenen mit heterogenen Gleichgewichten heraus. Siehe u. S. 742.

Im übrigen gelten für die Konzentrationsbestimmungen dieselben Gesichtspunkte, die S. 717 erwähnt wurden. Insbesondere sind chemische Methoden mit Vorsicht (S. 718) zu verwenden.

Für gasförmige Systeme kommen, außer den bereits oben (S. 719) behandelten Methoden, noch folgende in Betracht. Das „Abschrecken" kann in der Form erfolgen, daß man das Gasgemisch durch einen Apparat strömen läßt, der im wesentlichen aus einem weiteren Gefäß besteht, das in ein engeres Rohr mündet. Ersteres wird auf der Temperatur gehalten, für die man das Gleichgewicht zu kennen wünscht, letzteres auf möglichst tiefer Temperatur[1]).

Mit dieser Methode verwandt ist die folgende: Man glüht in dem Gasgemisch einen Draht elektrisch. An der Drahtoberfläche stellt sich das Gleichgewicht der dort herrschenden Temperatur entsprechend ein. Eine Wiedervereinigung findet meist, selbst in geringer Entfernung vom Draht, nicht statt, so daß nach einiger Zeit in dem ganzen Raum die dem Gleichgewicht bei der Temperatur der Drahtoberfläche entsprechende Zusammensetzung herrscht[2]).

Wird das Gleichgewicht bei der Temperatur, bei der man es zu kennen wünscht, zu langsam erreicht, kann man aus den Geschwindigkeiten der beiden zum Gleichgewicht führenden Reaktionen auf die Lage des Gleichgewichts schließen[3]).

Die Bestimmung der Dichte oder des Druckes kann herangezogen werden, wenn bei der Reaktion eine Änderung der Molekülzahl stattfindet[4]).

Gelingt es, eine nur für einen Bestandteil durchlässige Wand herzustellen, so läßt sich die Gleichgewichtskonzentration für diesen direkt ermitteln[5]).

Die Gleichgewichte zwischen Atomen und Molekülen von Elementen bieten besondere Aufgaben. Chemische Methoden kommen nicht in Betracht und die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts ist im allgemeinen so groß, daß das Abschrecken ausscheidet. Hier wird häufig die

[1]) Vgl. W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, Z. physikal. Ch. **56**, 534. 1906.

[2]) J. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. 28, 1387. 1906.

[3]) Vgl. W. NERNST, Z. anorg. Ch. **49**, 213. 1906. Gegen dieses Verfahren lassen sich grundsätzliche Einwände erheben, vgl. unten S. 741, Anm. 8.

[4]) E. u. L. NATANSON, Wied. Ann. **24**, 454. 1885; **27**, 606. 1886; M. BODENSTEIN u. M. KATAYAMA, Z. Elektrochem. **15**, 244. 1909; G. STARK u. M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **16**, 961. 1910; H. v. WARTENBERG u. F. A. HENGLEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1003. 1922. Auch die Wärmeleitfähigkeit wurde schon zur Ermittlung der Gleichgewichtslage verwendet. Vgl. W. NERNST, BOLTZMANN-Festschrift 1904, 904; C. FELICIANI, Phil.-Ztg. **6**, 20. 1904; J. LANGMUIR, Z. Elektrochem. **23**, 217. 1917; J. Am. chem. Soc. **34**, 860. 1912; **37**, 417. 1914; s. auch u. S. 741, Anm. 2.

[5]) Vgl. L. LÖWENSTEIN, Z. physikal. Ch. **54**, 707. 1906.

Bestimmung der Dichte bzw. des Druckes herangezogen[1]). Stößt diese auf Schwierigkeiten, können Schlüsse aus der Wärmeleitfähigkeit gezogen werden[2]). Ferner kommen die Effusionsmethode und die statische Diffusionsmethode in Betracht[3]). Auch aus der Messung der bei der explosiven Vereinigung von Gasen erfolgenden Drucksteigerung können Schlüsse auf die Lage des Gleichgewichts zwischen Molekülen und Atomen gezogen werden[4]).

Für die Bestimmung, besonders sehr kleiner Gleichgewichtskonzentrationen, kommt auch die Messung der Lichtabsorption in Betracht[5]).

Gelegentlich kann man ein Gasgleichgewicht dadurch ermitteln, daß man es zu einem Teil eines zusammengesetzten heterogenen Gleichgewiehtes macht[6]).

Flüssige Systeme. Stellt sich das Gleichgewicht genügend langsam ein, so können chemische Methoden, vor allem maßanalytische, angewendet werden. Vgl. das darüber oben in dem Abschnitt über Reaktionsgeschwindigkeit Gesagte. Auch läßt sich in solchen Fällen durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung die gesamte Molarkonzentration ermitteln[7]).

Auch die Bestimmung der Geschwindigkeit der zum Gleichgewicht führenden Reaktionen kann herangezogen werden[8]).

---

[1]) G. Stark u. M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **16**, 961. 1910; M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **22**, 338. 1916; M. Trautz u. W. Stäckel, Z. anorg. Ch. **122**, 81. 1922; **123**, 276. 1922; F. A. Henglein, Z. anorg. Ch. **123**, 137. 1922; H. Braune u. H. Ramstetter, Z. physikal. Ch. **102**, 480. 1922.

[2]) W. Nernst, Boltzmann-Festschrift **1904**, 904; I. Langmuir, Z. Elektrochem. **23**, 217. 1917; J. Am. chem. Soc. **34**, 860. 1912; **37**, 417. 1914. Thermische Eigenschaften dienten auch zur Untersuchung des Gleichgewichts zwischen den beiden Formen des Wasserstoffs in der Gasphase. Vgl. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929; A. Eucken u. K. Hiller, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 142. 1929.

[3]) E. Wrede, Z. Physik **54**, 53. 1929; H. Weide u. F. R. Bichowsky, J. Am. chem. Soc. **48**, 2529. 1926; F. R. Bichowsky u. L. C. Copeland, J. Am. chem. Soc. **50**, 1315. 1928; Th. de Vries u. W. A. Rodebush, J. Am. chem. Soc. **47**, 2488. 1925; **49**, 656. 1927. In den angeführten Arbeiten wurden keine thermischen Gleichgewichte sondern stationäre Zustände behandelt.

[4]) K. Wohl u. W. Kadow, Z. physikal. Ch. **118**, 460. 1925 und die dort angeführte ältere Literatur.

[5]) K. F. Bonhoeffer u. H. Reichardt, Z. physikal. Ch. **140**, 75. 1929; J. Wyneken, Z. physikal. Ch. **136**, 146. 1928; **140**, 78. 1929 (Resonanzlinie).

[6]) Siehe unten S. 742.

[7]) Jones und seine Schüler, Am. chem. J. **23**, 89. 512. 1900; **28**, 329. 1903; **31**, 303. 1904; Z. physikal. Ch. **46**, 244. 1903; **49**, 385. 1904; W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 182. 1901; W. Swietoslawski u. Mitarb., Chem. Ztrblt. **1929**, I, 1654 u. dort angef. ältere Lit.

[8]) Hier ergaben sich aber bisher nicht aufgeklärte Widersprüche; vgl. E. Baur, Z. physikal. Ch. **140**, 194. 1929.

Stellt sich dagegen das Gleichgewicht zu rasch ein, kommen nur physikalische Methoden in Betracht, wobei zweckmäßig zwischen solchen unterschieden werden kann, die sowohl für elektrolytische als auch für nichtelektrolytische Systeme Verwendung finden können, und solchen, die nur bei Ionengleichgewichten Verwendung finden. Zu der ersten Gruppe gehört die Kalorimetrie bzw. Spektrophotometrie[1]).

Weniger eindeutig in den zu ziehenden Schlußfolgerungen sind, wie schon oben dargelegt, alle Meßverfahren, die sich auf die Ermittlung „allgemeiner" Eigenschaften stützen: Dichte[2]), Verdünnungswärme[3]), Brechungsvermögen[4]).

Auch durch Verknüpfung mit heterogenen Gleichgewichten (Löslichkeitsbestimmung) lassen sich homogene Gleichgewichte in der flüssigen Phase bestimmen[5]).

Ein Mittel, das häufig zur Bestimmung der Konzentration am Gleichgewicht beteiligter Stoffe dienen kann, ist die Ermittlung des Teilungsverhältnisses des betreffenden Stoffes zwischen dem gegebenen System einerseits und einer zweiten mit ihm nicht mischbaren Flüssigkeit andererseits. Bei flüchtigen Stoffen kommt hierfür die Gasphase, also die Bestimmung des Partialdruckes in Betracht[6]).

---

[1]) KÜSTER, Ber. **31**, 1847. 1898; HUDSON, Z. physikal. Ch. **44**, 487. 1903; **50**, 273. 1904; LEWIS, daselbst **52**, 224. 1905; DONNAN, daselbst **19**, 465. 1896; JELLETT, Transact. Irish Acad. **25**, 371. 1875; SIDGWICK u. MOORE, Z. physikal. Ch. **58**, 385. 1907; J. HILDEBRAND, Z. Elektrochem. **14**, 349. 1908; A. THIEL, A. DASSLER u. F. WÜLFKEN, Fortschr. d. Chem. usw. 1924; J. CUNDALL, J. chem. Soc. London **1891**, 1076; H. v. HALBAN u. L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 359. 1924; H. v. HALBAN u. E. ZIMPELMANN, Z. physikal. Ch. **117**, 461. 1925; P. JOB, C. r. **182**, 1621. 1926; S. SKRAUP u. L. FREUNDLICH, Lieb. Ann. **431**, 243. 1923; W. STENSTRÖM u. H. GOLDSMITH, J. physical Chem. **30**, 1683. 1928.

[2]) KOELICHEN, Z. physikal. Ch. **33**, 129. 1900; E. BRUNNER, Z. anorg. Ch. **38**, 350. 1904; F. SAUERWALD, Z. Elektrochem. **29**, 85. 1923.

[3]) W. NERNST u. W. ORTHMANN, Z. physikal. Ch. **135**, 199. 1928; E. LANGE und J. MONHEIM, Z. Elektrochem. **35**, 29. 1929.

[4]) Vgl. K. FAJANS u. Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427. 1928 und die dort angeführte ältere Literatur.

[5]) R. BEHREND, Z. physikal. Ch. **10**, 265. 1892; O. DIMROTH und Mitarbeiter, Lieb. Ann. **438**, 67. 1924; und die dort angeführten früheren Veröffentlichungen.

[6]) SKRAUP, Monatsh. Ch. **15**, 775. 1894; HANTZSCH u. SEBALDT, Z. physikal. Ch. **30**, 258. 1899; HANTZSCH u. VAGT, **38**, 705. 1901; DRUCKER, daselbst **49**, 463. 1904; ROTHMUND u. DRUCKER, daselbst **49**, 827. 1902; CALVERT, daselbst **38**, 513. 1901; SKIRROW, daselbst **37**, 84. 1901; MORSE, daselbst **41**, 709. 1902; ABEGG-SHERRILL, daselbst **43**, 734. 1903; SAND u. BREEST, ebenda **59**, 428. 1907. Eine Zusammenstellung von Verteilungskoeffizienten findet sich im LANDOLT-BÖRNSTEIN; vgl. ferner über die Anwendung dieses Prinzips L. EBERT, Naturw. **13**, 393. 1925; K. FAJANS, Z. Elektrochem. **32**, 209. 1927; K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. **134**, 33. 1928.

Auch wenn ein Stoff an einer zeitlich verfolgbaren Reaktion beteiligt ist, kann man — falls die Geschwindigkeitskonstante bestimmt ist — aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration des betreffenden Stoffes finden. Voraussetzung ist, daß die Einstellung des ursprünglichen Gleichgewichtes (welches durch Verbrauch des betreffenden Stoffes verschoben wird) so langsam erfolgt, daß sie im Vergleich zu dem Ablauf der Hilfsreaktion als unendlich langsam angesehen werden kann. Ist dies nicht der Fall, so darf man nur die Anfangsgeschwindigkeit messen[1]).

Die Bestimmung der Konzentration von Stoffen, die nach einem bekannten Gesetz eine Reaktion katalytisch beschleunigen, kann durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Diese Methode wurde allerdings bisher fast ausschließlich bei Ionen angewendet[2]), kommt aber grundsätzlich auch für Moleküle in Betracht[3]).

Bei der Untersuchung von Elektrolytgleichgewichten liegen besondere Verhältnisse vor, weil die früher allgemein gemachte Annahme einfacher Zusammenhänge (z. B. Proportionalität) zwischen Ionenkonzentration und den zu messenden Größen sich als nicht zulässig erwiesen hat. Nur wenige Eigenschaften sind wahrscheinlich, wenigstens bei nicht zu hohen Ionenkonzentrationen, von diesen Komplikationen frei, vor allem die Lichtabsorption[4]) und die katalytische Wirksamkeit[5]).

Alle anderen Eigenschaften ergeben nur bei kleinen Ionenkonzentrationen, also schwachen Elektrolyten, unmittelbar die richtige Lage des Gleichgewichts. Es kommen außer den oben besprochenen auch für Nichtelektrolyte verwendbaren Eigenschaften, in Betracht[6]): Leitfähigkeit, Überführungszahl, elektromotorische Kraft, Löslichkeitserniedrigung.

Für die Bestimmung von geringen Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentrationen, also für die Ermittlung der Dissoziationsgleichgewichte

[1]) H. LEY, Z. physikal. Ch. **30**, 193. 1899; H. v. HALBAN u. W. HECHT, Z. Elektrochem. **24**, 65. 1918.

[2]) Siehe oben S. 729f.

[3]) Ein Fall einer Anwendung auf einen Nichtelektrolyten findet sich bei F. FEIGL u. E. CHARGOFF, Z. anal. Ch. **74**, 376. 1928.

[4]) A. HANTZSCH, Z. physikal. Ch. **72**, 366. 1910; N. BJERRUM, Danske Selsk. Skr. (7) **4**, 1. 1906; Z. anorg. Ch. **63**, 140. 1909; H. v. HALBAN u. L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 359. 1924; H. v. HALBAN, Z. Elektrochem. **34**, 489. 1928; Réunion int. de Chim. physique **1928**, 64.

[5]) Vgl. N. BJERRUM, Z. Elektrochem. **24**, 321. 1918; dagegen, in bezug auf die Abweichungen bei höheren Konzentrationen, A. HANTZSCH u. A. WEISSBERGER, Z. physikal. Ch. **125**, 256. 1927; G. GRUBE u. G. SCHMID, Z. physikal. Ch. **119**, 19. 1926; J. N. BRÖNSTED u. C. GROVE, J. Am. chem. Soc. **52**, 1494, 1930.

[6]) Vgl. die betreffenden Abschnitte.

schwacher Säuren und Basen, sowie von Hydrolysegleichgewichten, hat sich die Verwendung von Indikatoren in methodisch verschiedenen Formen als besonders zweckmäßig erwiesen[1]).

Homogene Gleichgewichte in festen Systemen sind erst in jüngster Zeit aufgefunden und untersucht worden[2]).

Heterogene Systeme. Hier kommen zunächst Gleichgewichte zwischen festen Phasen und der Gasphase in Betracht. Eine große Zahl solcher Systeme ist untersucht nach dynamischen und statischen Methoden. Im allgemeinen kann, was die experimentelle Technik betrifft, auf die Besprechung der Methoden zur Bestimmung des Dampfdruckes verwiesen werden[3]). Eine Zwischenstellung zwischen den dynamischen und statischen Methoden nimmt in gewissem Sinne die „Kompensationsmethode" ein, eine Null-Methode, bei der unter Verwendung des Differentialmanometers die thermische Ausdehnung eines Gases eliminiert wird[4]). Etwas anders als bei einfachen Dissoziationsgleichgewichten liegen die Verhältnisse bei doppelten Umsetzungen[5]).

Zusammengesetzte Gleichgewichte, an denen feste Phasen und die Gasphase beteiligt sind, können auch zur Ermittlung der Lage des Gleichgewichts in der letzteren, sowie der einzelnen heterogenen Teilgleichgewichte herangezogen werden[6]).

Auch durch Hinzufügung einer flüssigen Phase kann ein Gleichgewicht zwischen festen Phasen und der Gasphase bestimmt werden[7]).

Gleichgewichte zwischen verschiedenen Hydratations-(Solvatations-) Stufen können auch, und zwar am bequemsten in Gegenwart der betreffenden

[1]) Vgl. L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl. Berlin 1927.

[2]) C. TUBANDT u. H. REINHOLD, Z. physikal. Ch. **140**, 291. 1929.

[3]) Siehe oben Kap. 9. L. L. HIRST u. A. R. OLSON ermitteln den sehr kleinen Hg-Druck über Amalgamen aus der Lichtabsorption. Physikal. Ber. **1930**, 695.

[4]) Vgl. N. CENTNERSZWER u. J. KRUSTINSON, Z. physikal. Ch. **124**, 225. 1926; G. HANTKE, Z. angew. Ch. **39**, 1065. 1926; über den Einfluß der Korngröße auf den Dissoziationsdruck vgl. N. CENTNERSZWER u. J. KRUSTINSON, Z. physikal. Ch. **132**, 185. 1928.

[5]) Vgl. K. JELLINEK u. G. v. PODJASKI, Z. anorg. Ch. **171**, 261, 271. 1928. Über die Messung solcher Gleichgewichte bei sehr hoher Temperatur vgl. H. C. PRESCOTT u. W. B. HINCKE, J. Am. chem. Soc. **49**, 2744. 1927.

[6]) Beispiele s. bei O. SACKUR, Die chemische Affinität und ihre Messung, Braunschweig 1908; E. D. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. **44**, 975. 1922; E. D. EASTMAN u. P. ROBINSON, J. Am. chem. Soc. **50**, 1106. 1928; K. HOFMANN, Z. Elektrochem. **31**, 172. 1925; M. VAN LIEMPT, Z. anorg. Ch. **120**, 267. 1923; V. FALCKE u. R. SCHENCK, Z. Elektrochem. **34**, 393. 1928; G. MEYER u. F. E. C. SCHEFFER, Rec. Trav. chim. **47**, 401. 1928 u. a. m.

[7]) H. W. FOOTE u. S. R. SCHOLES, J. Am. chem. Soc. **33**, 309. 1911.

Flüssigkeit, durch Bestimmung der Knicke in der Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase ermittelt werden. Hierzu kann grundsätzlich jede Eigenschaft herangezogen werden, die von der Zusammensetzung der flüssigen Phase abhängt (chemische Analyse, Dichte, Lichtabsorption, Leitfähigkeit, Viskosität usw.).

Die Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen werden zum Teil unter „Löslichkeit" behandelt[1]). Handelt es sich dagegen um vollständige Zustandsdiagramme, insbesondere bei höherer Temperatur, tritt vor allen Dingen die „thermische Analyse" sowie die mikrophotographische Untersuchung in den Vordergrund[2]).

Für die Bestimmung von Umwandlungspunkten kommen in Betracht: Die Bestimmung der Volumänderungen (Dilatometrie)[3]), des Dampfdruckes[4]), der Löslichkeit[4]), Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurve[5]).

Eine gewisse Mittelstellung zwischen homogenen und heterogenen Gleichgewichten nehmen die Gleichgewichte an Oberflächen, die Kapillargleichgewichte, ein[6]).

[1]) Vgl. oben Kap. 11.

[2]) Sehr ausführliche Angaben finden sich in den Spezialwerken C. ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1904; G. TAMMANN, Aggregatzustände, Leipzig 1924; G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., Leipzig 1923; F. SAUERWALD, Lehrbuch der Metallkunde, Berlin 1929; R. KREMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen, Stuttgart 1909; VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896; W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 2 III, Leipzig; A. FINDLEAY, Einführung in die Phasenlehre, 2. Aufl., Leipzig 1925; W. GUERTLER, Metallographie, München 1909.

[3]) REICHERT, Z. Krist. 8, 593. 1894; E. COHEN u. H. L. BREDÉE, Z. physikal. Ch. **140**, 199, 391. 1929.

[4]) Vgl. die betreffenden Abschnitte.

[5]) Hierbei empfiehlt es sich, wegen der großen Verzögerung die Kristalle in einer Flüssigkeit von möglichst gleicher Dichte zu bewegen. Vgl. R. G. EARLY u. F. M. LOWRY, J. chem. Soc. London **115**, 1387. 1919.

[6]) Über Theorie und Methodik siehe FREUNDLICH, Z. physikal. Ch. **57**, 385. 1906; TRAVERS, Pr. Roy. Soc. London **78**, (A), 9; McBAIN, J. chem. Soc. London **91**, 1683. 1907; Z. physikal. Ch. **68**, 471. 1909; DAVIS, J. chem. Soc. London **91**, 1666. 1907; sowie besonders das umfassende Werk von FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig 1930. (Neue Auflage 1930 im Erscheinen.) Über Gleichgew. in Syst. mit großer Oberfläche. Vgl. N. v. RASCHEVSKY, Z. Physik **53**, 107. 1929.

EINUNDZWANZIGSTES KAPITEL

Röntgenstrahlenaufnahmen an festen Körpern

Die im folgenden geschilderten experimentellen Methoden sind dadurch charakterisiert, daß dabei das Untersuchungsobjekt von Röntgenstrahlen getroffen wird und die vom Untersuchungsobjekt ausgehenden Beugungsstrahlen nach Intensität und Richtung gemessen werden. Dem steht gegenüber das Forschungsgebiet, das vorwiegend vom Physiker bearbeitet wird, bei dem die zu untersuchende Substanz als Antikathode benützt und dadurch selbst zur Aussendung charakteristischer, von der Struktur und dem chemischen Zustand des strahlenden Elements unabhängigen Strahlungen angeregt wird. Es darf zur Zeit als Voraussetzung gelten, daß zur Röntgenanalyse nur dann geschritten wird, wenn die chemische Untersuchung des Objektes so weit als irgendmöglich bereits geschehen ist.

Im folgenden sind Methoden und Apparate der Röntgenstrahl*erzeugung* und Methoden und Apparate der Röntgenstrahl*untersuchung* angegeben, eingeteilt nach der Art der Versuchskörper und nach den Zwecken, die der Physikochemiker mit der Untersuchung verbindet.

I. Röntgenstrahlenerzeugung

1. Hochspannungsanlagen

Da für die Strukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen langzeitige Belichtungen bei hohen Stromstärken erforderlich sind, muß zur Erzeugung der Röntgenstrahlen eine Anlage verwendet werden, die diesen Anforderungen standhält. Eine Dauerleistung von 30—40 Milliampere bei 70—80 kV darf die Apparatur nicht überlasten. Diese Dauerleistungen kann man nur mit eisengeschlossenen Transformatoren erhalten. Die Röntgenröhren können wohl auch mit Funkeninduktoren betrieben werden. Da die Induktoren aber nur geringe Dauerleistung ertragen, werden die Belichtungszeiten bei Strukturuntersuchungen zu lang. Bei größeren Anforderungen wird man also zum Transformatorenbetrieb übergehen.

Der im Transformator erzeugte hochgespannte Wechselstrom muß gleichgerichtet werden, da die Umkehrung der Stromrichtung in Ionenröhren ein Zerstäuben der Antikathode und damit eine sehr schnelle Abnützung der Röhre hervorrufen würde. Der Wechselstrom wird entweder durch den in Fig. 544 dargestellten mechanischen Gleichrichter oder durch Elektronenröhren gleichgerichtet. Die Schaltung zur Gleichrichtung mit Elektronenröhren ist aus Fig. 545 zu erkennen.

Der mechanische Gleichrichter besteht aus einer mit dem Wechselstromgenerator synchron laufenden Scheibe aus Isoliermaterial, die auf dem

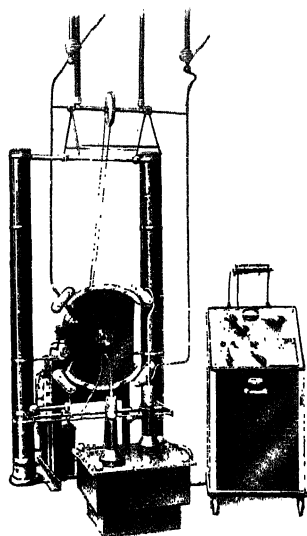



Fig. 544. Spektral-Konstant-Apparatur der Firma KOCH & STERZEL, Dresden

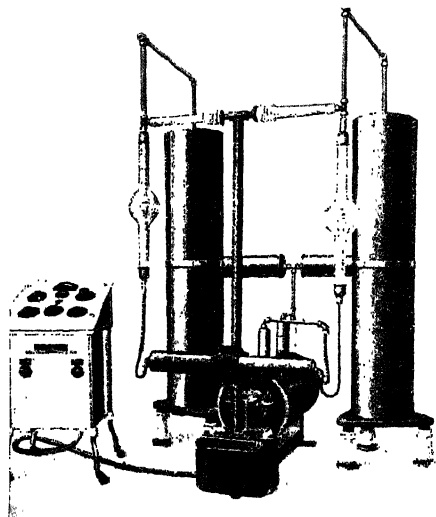



Fig. 545. Stabilivolt-Instrumentarium der Firma SIEMENS-REINIGER-VEIFA

Umfang zwei diametral sich gegenüberstehende Metallsegmente trägt. Der Mechanismus der Gleichrichtung ist aus Fig. 546 leicht zu erkennen. Die gleichgerichteten Stromstöße werden durch die Kurven bei B dargestellt. Durch die bei dem Betrieb des mechanischen Gleichrichters entstehenden Abreißfunken werden Schwingungen im Leitersystem erzeugt, die so große Beträge annehmen können, daß sie Störungen in anderen benachbarten elektrischen Apparaten hervorrufen. So wird z. B. der Rundfunkempfang in der Nähe einer Apparatur mit mechanischem Gleichrichter unmöglich gemacht.

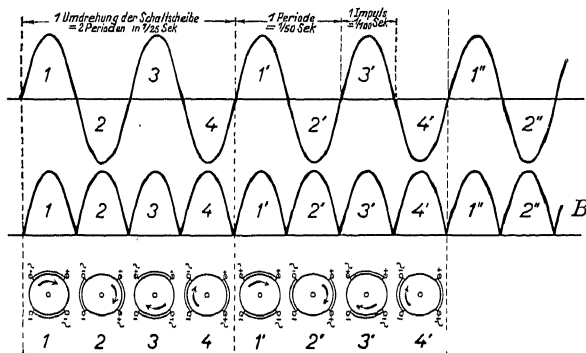



Fig. 546. Mechanismus der Gleichrichtung

mit Gleichrichter arbeitet, auch sind nur Funkenstrecken mit Kugeln oder Kugelsegmenten von größerem Krümmungsradius zu empfehlen.

Tabelle 1.
Schlagweite für Nadelspitzen- und Kugelfunkenstrecken.
(Mitgeteilt von der Firma KOCH & STERZEL.)
Schlagweite in Millimeter.

Kilovolt		Kürzeste Wellenlänge in Å (1 Å = 10^{-8} cm)	Schlagweite zwischen Nadelspitzen (ungenau)	Schlagweite zwischen Kugelelektroden 100 mm ∅
Scheitelwert (Induktor oder Transformator)	Effektivwerte für Sinusform (Transformator)			
30	20	0,413	25	9,5
50	35	0,248	51	16,5
65	45	0,191	76	22
77	55	0,161	102	27
90	64	0,138	127	33
102	73	0,121	152	38
113	80	0,109	178	44
125	87	0,099	206	50
136	95	0,091	228	56
148	104	0,084	254	65
160	113	0,078	279	74
175	123	0,071	305	87
188	132	0,066	331	98
200	140	0,062	356	112
213	150	0,058	381	130
227	159	0,055	406	153
240	169	0,052	433	177
253	178	0,049	458	Bei längeren Strecken ungenau.
266	188	0,047	483	
280	197	0,044	508	
295	206	0,042	534	
306	215	0,041	559	
320	225	0,039	584	
334	235	0,037	599	

Über die Bedeutung der an der Röhre liegenden Spannung für die spektrale Intensitätsverteilung des erzeugten Röntgenlichts vgl. I, 3, S. 759.

Unter den sehr verschiedenen Apparattypen zur Hochspannungerzeugung sind im vorhergehenden nur zwei (Fig. 544 und 545) angegeben. Es sind umfangreiche Instrumentarien, die für den Betrieb größerer Laboratorien mit den verschiedensten Anforderungen ausreichen. Demgegenüber werden Hochspannungserzeuger gebaut, die für einen bestimmten Zweck hergerichtet, und auf einem engen Raum zusammengedrängt sind. (Ein Beispiel hierfür

ist in Fig. 550 dargestellt [Firma Siemens-Reiniger-Veifa].) Die Röhre ist direkt auf den im Tisch befindlichen Transformator aufgesetzt. Auf der Tischplatte können verschiedene Aufnahmekammern an die Röntgenröhre herangeschoben werden. Eine amerikanische Ausführung von Davey[1]) ist nach demselben Prinzip gebaut und ermöglicht die gleichzeitige Aufstellung von 15 Debye-Scherrer-Kammern für Pulveraufnahmen. Der Apparat der Firma Siemens-Reiniger-Veifa liefert 30 Milliampere bei 90 kV Spannung für beliebige Zeit.

Fig. 550. Einrichtung für Strukturuntersuchung und Spektralanalyse mit abgeschmolzenen Elektronenröhren (Firma Siemens-Reiniger-Veifa)

2. Röntgenröhren

Für die Kristalluntersuchung mit Röntgenstrahlen kommen zwei verschiedene Röhrentypen zur Verwendung: die technischen Röhren und die offenen, dauernd an der Pumpe gehaltenen Röhren. Die technischen Röhren bestehen aus Glas und werden in der Fabrik ausgepumpt und abgeschmolzen. Sie werden als Ionen- und als Elektronenröhren gebaut. Die Ionenröhren dürften wegen der unangenehmen Eigenschaft des Selbsthärtens für Strukturuntersuchungen nicht mehr in Frage kommen. Die Elektronenröhren sind gerade in letzter Zeit so vervollkommnet worden, daß sie fast eben so stark belastbar sind wie die offenen, dauernd an der Pumpe liegenden Röhren. Diese letzteren sind im Laboratoriumsbetrieb sehr praktisch, weil man sie aus Metall-, Glas- und Porzellanteilen zusammensetzen und mit beliebigem Antikathodenmaterial versehen kann. Die an den Verbindungsstellen der einzelnen Teile entstehenden Undichtigkeiten werden durch dauerndes Pumpen unschädlich gemacht. Indem man den Metallmantel der Röhre zusammen mit einer Elektrode (meistens mit der Antikathode) mit der Erde

[1]) Davey, General Electr. Revue, Schenectady, 1922, 565.

in leitende Verbindung bringt, wird das Arbeiten an der Röhre vollkommen gefahrlos und die Aufnahmekammern können in unmittelbarer Nähe der Strahlenfenster aufgestellt werden. Die an der Pumpe gehaltenen Röntgenröhren sind teils Ionen-, teils Elektronenröhren. Die Ionenröhren haben den Vorteil, daß bei einem Vakuum von ungefähr 10^{-3} mm Hg gearbeitet werden kann, während bei Elektronenröhren der Glühfaden nur im äußersten Hochvakuum haltbar ist. Besonders schwierig ist die Herstellung des Hochvakuums in Metallelektronenröhren, da die Metallteile beim Pumpen sehr viel Gas abgeben. Wenn die Metallteile längere Zeit unter gewöhnlichem Druck gestanden haben, geben sie bei der durch die Belastung entstehenden Erhitzung so große Gasmengen ab, daß eine Undichtigkeit vorgetäuscht werden kann. Die geringsten Mengen von Dichtungsmaterial (Picein, RAMSAY-Fett), die in die Röhre gelangen, verursachen Störungen.

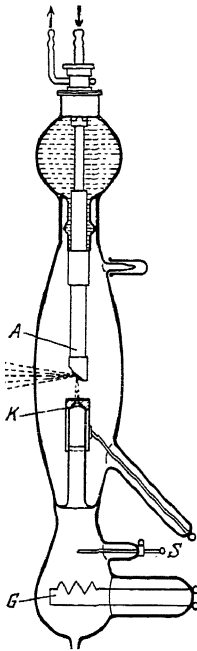



Fig. 551.
LILIENFELD-Röhre

In der Ionenröhre bleibt die Antikathode selbst bei stärkster Belastung frei von Metallbeschlag, während in der Elektronenröhre das Metall des glühenden Wolframfadens zerstäubt und auf der Antikathode niedergeschlagen wird, so daß neben den charakteristischen Linien des Antikathodenmaterials im Strahlenspektrum die Wolframlinien der L-Serie auftreten.

Als Nachteil der Ionenröhren ist besonders zu erwähnen, daß die Einstellung bestimmter Spannungen beim Überschreiten der Grenze von zirka 50 kV sehr unsicher wird. Es treten dann positive Strahlen auf, die den Stromtransport an Stelle der Elektronen übernehmen, so daß nur ein Teil der gemessenen Intensität zur Röntgenstrahlerzeugung verwendet wird, während ein anderer erheblicher Teil die Erwärmung und Zerstörung der Kathode hervorruft. Im allgemeinen haben Elektronenröhren durch die modernen Abschirmvorrichtungen an der Kathode selbst bei verschiedenen Spannungen einen Brennfleck von konstanter Größe und Form, wogegen sich die Größe des Brennflecks bei Ionenröhren sehr stark mit der Spannung ändert. Es ist deshalb sehr schwierig, mit Ionenröhren hohe Stromdichten auf der Antikathode zu erzeugen.

Im folgenden sollen einige der gebräuchlichsten Röhrentypen besprochen werden.

Die LILIENFELD-Röhre (Fig. 551) ist die erste gut durchkonstruierte Elektronenröhre, die eine schwere Dauerbelastung ohne Schaden aushält. Sie unterscheidet sich von allen anderen gebräuchlichen Röhren dadurch, daß die für die Stromleitung verwendeten Elektronen nicht in der Kathode selbst, sondern in einem eigenen abgeschlossenen Raum der Röhre durch den Glühfaden G erzeugt werden. Von G gelangen die Elektronen über ein durch die Sonde S hervorgerufenes schwaches Feld in die durchbohrte

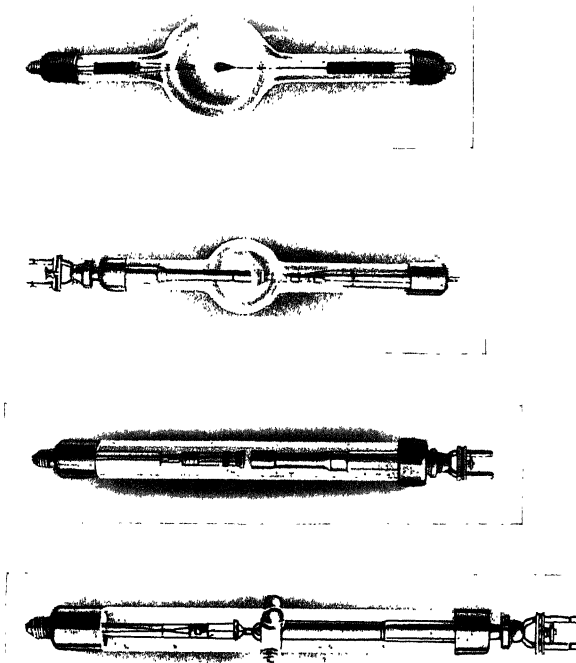



Fig. 552 a—d.
a mit Strahlungskühlung
d mit

Kathode K, erhalten hier das für die Härte der Strahlung charakteristische Beschleunigungspotential und treffen auch bei verschiedener Spannung auf den gleichen kreisförmigen „Brennfleck" der Antikathode. Die Potentiale an G, S und K werden an einem potentiometerartig geschalteten Hochspannungswiderstand abgegriffen.

Die COOLIDGE-Röhren zeichnen sich durch einfachere Konstruktion aus und sind in der letzten Zeit so vervollkommnet worden, daß sie fast dieselben Belastungen aushalten wie die LILIENFELD-Röhren. In den Fig. 552 a—d

sind einige Typen moderner COOLIDGE-Röhren dargestellt. Die Vereinfachung besteht darin, daß der die Elektronen aussendende Glühfaden direkt in die aus einer Molybdänhülse bestehende Kathode eingebaut ist, deren Form so gewählt ist, daß der Elektronenstrom auf der Antikathode einen scharf begrenzten Brennfleck erzeugt. Die von der Firma C. H. F. MÜLLER, Hamburg hergestellten Röhren zur Untersuchung mit monochromatischem Röntgenlicht haben Strich- oder Kreuzfokus, um die gleichzeitige Ausführung mehrerer Aufnahmen zu ermöglichen. Die äußere Form der Röhre hängt von der Kühlmethode und der Wellenlänge der zu erzeugenden Röntgenstrahlung ab. Fig. 552a gibt die von der AEG gebaute Elektronenröhre wieder, deren Antikathode durch Wärmestrahlung gekühlt wird. Der an der Antikathode befindliche Wolframklotz wird beim Betrieb hellglühend und macht die große Dimensionierung des Glasmantels nötig. COOLIDGE-Röhren mit Wasserkühlung sind in Fig. 552b—d abgebildet.

Zur Strukturuntersuchung mit monochromatischem Röntgenlicht werden LINDEMANN-Fenster aus Lithium-Borglas eingeschmolzen (Fig. 552d), die sogar noch Strahlen von 2 Å in hinreichender Intensität durchlassen.

Die technischen Röhren haben den großen Vorzug, ohne weitere Hilfsapparate sofort in Betrieb genommen werden zu können, eignen sich aber nicht für spektroskopische Messungen, bei denen das Antikathodenmaterial gewechselt werden muß. Die für diese Zwecke verwendbaren Röhren bestehen meistens aus Metall, in das die Glas- oder Porzellanisolatoren mit Picein eingekittet werden. Die Kittstellen machen ein dauerndes Pumpen notwendig, und der Betrieb solcher Röhren erfordert daher einige Vorkenntnisse in der Hochvakuumtechnik. Es sei hier auf die umfangreiche Speziallliteratur verwiesen[1]).

Eine in Röntgenlaboratorien (besonders in technischen Betrieben) mit Vorliebe gebrauchte Röhre ist die von HADDING beschriebene[2]) SIEGBAHNsche Metallionenröhre. Sie kann für Strukturuntersuchungen und für spektroskopische Messungen verwendet werden und ist zu diesem Zweck von der Firma CARL LEISS mit Vertikal- und Horizontalkathode ausgerüstet worden. Das von C. LEISS[3]) konstruierte Modell ist in Fig. 553 im Durch-

---

[1]) A. GÖTZ, Physik und Technik des Hochvakuums, Slg. Vieweg 64, 1922; A. SCHLEEDE, Hochvakuumtechnik im Handb. der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie v. TIEDE u. RICHTER 2, 1925; S. DUSHMAN, High vacuum, Übers. von BERTHOLD u. REIMANN. Springer, Berlin 1926; v. ANGERER, Technik des Experiments, Hdb. d. Experimentalphysik I, 1928.

[2]) A. HADDING, Physikal. Z. 3, 369. 1920.

[3]) C. LEISS, Physikal. Z. 41, 395. 1927.

schnitt wiedergegeben. Die Röhre besteht aus einem Porzellanisolator *P* (zu beziehen durch die Staatliche Porzellanmanufaktur, Berlin, Wegelystraße), der die wassergekühlte Kathode so umschließt, daß eine Lichtbogenbildung zwischen Kathode und Röhrenwand bei plötzlichem Undichtwerden verhindert wird. Der Porzellanisolator *P* wird mit Picein auf die Metallhülse aufgekittet, die an dieser Verbindungsstelle mit Wasser gekühlt werden kann (*K*). Dadurch wird das Erweichen des Piceins während des Betriebs verhindert. Das ebenfalls wassergekühlte Ansatzstück *S* enthält zwei konische Bohrungen für die beiden Antikathoden und drei 4—6 mm weite Bohrungen für die Fenster. Die Vertikalantikathode wird für Strukturuntersuchungen, die Horizontalantikathode für spektroskopische Messungen verwendet. Die vier schrägen Endflächen dieser Antikathode sind mit verschiedenem Material belegt und können durch Drehen ausgewechselt werden, ohne daß man den Betrieb der Röhre unterbricht. Die konische Bohrung für die nicht benutzte Antikathode wird durch einen eingeschliffenen Zapfen vakuumdicht verschlossen. Das zum Abdichten verwendete

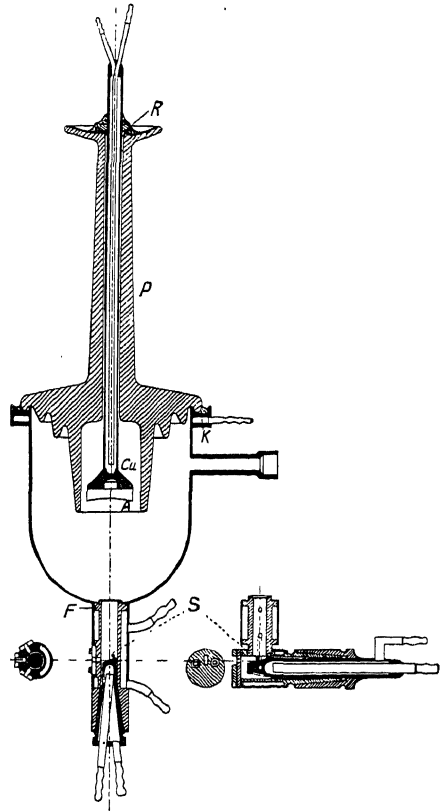



Fig. 553.
Ionenröhre nach Siegbahn (Hadding)

Ramsay-Fett darf jedoch nur bis zur Mitte der Konusse reichen, da sonst die hochmolekularen Fettdämpfe in das Innere der Röhre treten und durch Ionenstoß zur Zerstörung der Kathode beitragen. Bei Piceindichtungen ist die gleiche Vorsichtsmaßregel zu beachten. Der Krümmungsradius der Antikathode ist so gewählt, daß der Krümmungsmittelpunkt ungefähr 20 mm über der Antikathode liegt. Ein genaues Fokussieren läßt sich durch nachträgliches Heben oder Senken der Kathode erreichen. Die Fenster *F* werden durch Aluminiumfolie von 0,007—0,015 mm Dicke abgeschlossen. Am besten dichtet man die Fenster so ab, daß man die Folie auf einen ganz dünn aufgetragenen Piceinring klebt und durch einen vorgewärmten Überwurf an-

preßt. Zum Schutz gegen das Zerreißen durch die bei Verwendung von mechanischen Gleichrichtern auftretenden Hochfrequenzfunken versieht man die Fenster mit einem dünnen Überzug von Zaponlack. Für langwellige Röntgenstrahlen verwendet man Fenster aus 0,1—0,2 mm starkem Berylliumblech, das sogar noch TiK_α-Strahlung ($\lambda = 2{,}75$ Å) in hinreichender Intensität durchläßt. Die von Leiss gebaute Röhre hält ohne Schaden eine Dauerbelastung von 20 mA bei 100 kV (40 mA bei 50 kV) aus. Die Röhre gibt, neu in Betrieb genommen, längere Zeit Gas ab, wodurch sich das Vakuum dauernd in unerwünschter Weise verschlechtert. Sind die Metallteile einmal entgast, so verbessert sich das Vakuum während des Betriebs, wodurch die Röhre an Leitfähigkeit verliert. Man hat deshalb Regeneriervorrichtungen angebracht, unter denen bei kräftig wirkender Pumpe eine zu langem Faden ausgezogene Glasröhre mit abgebrochener Spitze am geeignetsten erscheint. Sicher wirkende Regulierventile sind von Schleede und Gantzckow[1]), sowie von H. Mark[2]) angegeben worden. Man kann auch in die Kathode, ähnlich wie bei der Coolidge-Röhre, einen Glühdraht zur Elektronenemission einführen und dann den Betrieb wie beim Coolidge-Typ leiten. Der Nachteil dieser Einrichtung ist die unregelmäßige und oft sehr kurze Lebensdauer des Glühdrahtes wegen der in der Röhre schwer zu vermeidenden Gasreste.

Stärkere Belastungen und demgemäß größere Leistungen erreicht man mit den Metall-Elektronenröhren, die besonders für spektroskopische Zwecke von Siegbahn konstruiert worden sind. Die Fig. 554 und 555 zeigen die zwei bekanntesten Typen der Siegbahnschen Röhren. In Fig. 554 ist eine Elektronenröhre mit punktförmigem Brennfleck dargestellt, dessen Größe durch die verstellbare Blende B verändert werden kann. Sämtliche Metallteile sind mit weiten Kühlleitungen versehen, so daß die Röhre starke Belastung ohne Schaden erträgt. Beim Zusammenstellen der Röhre muß man vor allem darauf achten, daß auch die geringsten Fettspuren (z. B. Fingerabdrücke) von den Metallteilen entfernt werden, da sie die Herstellung des Hochvakuums sehr verzögern.

Für Spektralaufnahmen eignet sich besser die mit strichförmigem Brennfleck ausgestattete Röhre, die in Fig. 555 dargestellt ist.

Eine Spezialkonstruktion ist die von Bouwers[3]) beschriebene und von den Philips-Werken (Eindhoven, Holland) herausgebrachte Universalröhre mit Einzelteilen für Elektronen- und Ionenbetrieb. Die Röhre ist eine kom-

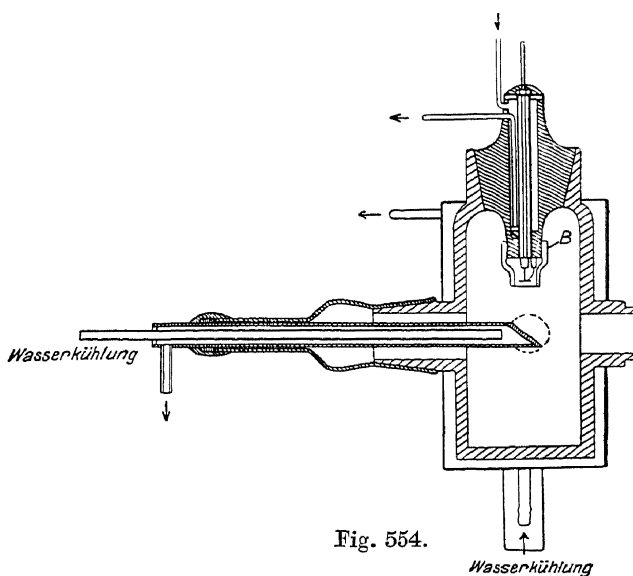
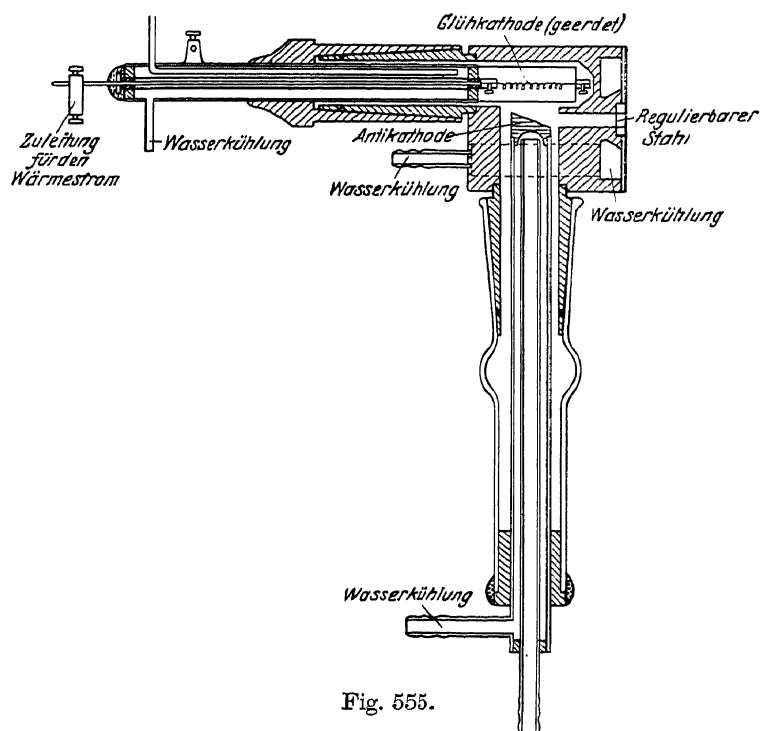
[1]) Schleede u. Gantzckow, Z. Physik **15**, 188. 1923.

[2]) H. Mark, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Hdb. d. angew. physikal. Chemie **14**, 87 ff. 1926.

[3]) Bouwers, Physica **14**, 410. 1923.

Fig. 554.

Fig. 555.

SIEGBAHNsche Metall-Elektronenröhren

binierte Glas-Metall-Röhre ohne Kittstellen, da durch Verwendung eines Chromstahls mit dem Ausdehnungskoeffizienten des Glases Metall- und Glasteile miteinander verschmolzen werden konnten. Die Röhre läßt sich an den Verschraubungsstellen sehr gut abdichten und durch Einschalten des Stromes bei abgestellter Kühlung schnell entgasen. Die verschiedenen möglichen Schaltungen sind in den Fig. 556—558 dargestellt, die

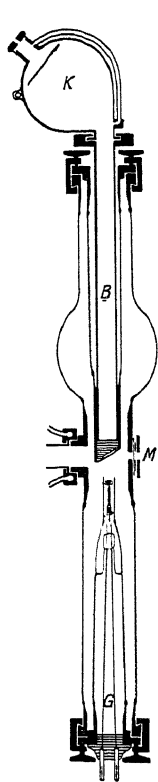
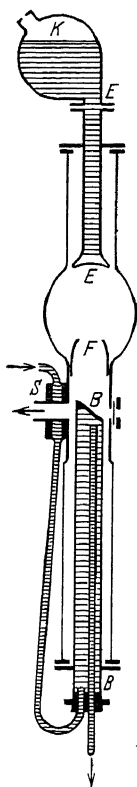
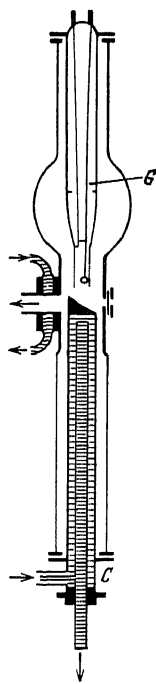



Fig. 556. Fig. 557. Fig. 558.
Universalröhre nach Bouwers

dem Katalog des Seemann-Laboratoriums in Freiburg i. B. entnommen sind. Die Röhre ist sehr stark belastbar. Sie verträgt sogar Spannungen bis 180000 Volt, wenn der wassergekühlte Metallmittelteil geerdet ist. Der Hochspannungstransformator muß in diesem Fall, nicht wie häufig mit einem Pol, sondern mit der Mitte geerdet sein. Arbeitet man mit niedrigen Spannungen (bis 90000 Volt), so bringt man das mittlere Metallstück mit einer der beiden Elektroden in leitende Verbindung. Fig. 556 und 557 stellen die Schaltungen

als Elektronenröhre dar, in Fig. 558 sind die Einzelteile zu einer Ionenröhre zusammengestellt worden.

Eine ungekittete Metallelektronenröhre ohne Schliffe ist von H. Ott[1]) beschrieben worden (Fig. 559). Die einzelnen Metallteile werden miteinander verschraubt und durch dazwischen gepreßte Bleiringe vakuumdicht verbunden. Auf diese Weise ist es möglich, sämtliche Einzelteile schnell gegeneinander auszuwechseln. Die Entgasung kann ebenso wie bei der Philips-Röhre vorgenommen werden.

3. Die spektrale Zusammensetzung des Röntgenlichts.

Für die im folgenden zu beschreibenden Untersuchungsmethoden muß entsprechend geartetes Röntgenlicht verwendet werden. Für Aufnahmen nach dem von v. Laue angegebenen Prinzip ist ein Primärstrahl nötig, der einen größeren Wellenlängenbereich ohne Intensitätssprünge umfaßt. Man benützt dazu das sogenannte Bremsstrahlenspektrum. Seine kurzwellige Grenze ist gegeben durch die Beziehung

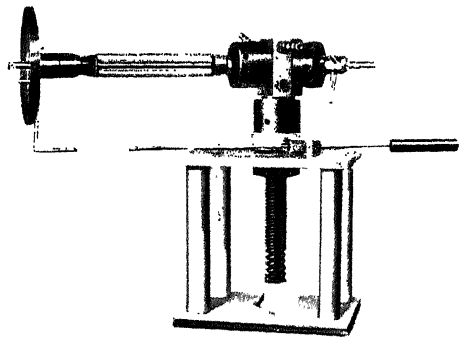



Fig. 559.
Ungekittete Metall-Elektronenröhre nach Ott

Die Intensitätsverteilung in einem solchen Spektrum zeigt im Prinzip die Fig. 560. Die in der Aufnahme enthaltenen Details nehmen zu mit der Breite des Spektralbereichs.

Um die Deutung zu vereinfachen, sind vorbereitende, detailarme Aufnahmen mit schmalem Spektralbereich erwünscht. Dieser kann auf verschiedene Weise durch Filterung mit kombinierten Filtern erzielt werden. Ein Beispiel hierfür gibt Fig. 561.

In anderen Fällen muß das Röntgenlicht nur eine Wellenlänge von merklicher Intensität enthalten („monochromatische Strahlung"). Man gelangt dazu durch Verwendung der Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials, die aus mehreren Spektrallinien verschiedener Intensität zusammengesetzt ist.

H. Ott, Physikal. Z. 27, 598. 1926.

In Tabelle 2 sind die gebräuchlichsten Antikathodenmaterialien mit den Wellenlängen der zugehörigen Eigenstrahlungen der K-Serie angegeben. Die Spalte mit der Bezeichnung V_0 enthält die Anregungsspannungen für die K-Serie, d. h. die minimalen Spannungen, bei denen die Linien der K-Serie angeregt werden. Praktisch ist bei dieser Spannung die Intensität der einzelnen Linien verschwindend gering. Sollen die Linien der entsprechenden

Tabelle 2.
Die gebräuchlichsten Antikathodenmaterialien.

Ordnungszahl	Element	Wellenlängen in Ångström-Einheiten					Filter	Filterkante
		$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	V_0 in kV		
22	Ti[1]	2,746	2,743	2,509	2,494	4,95	—	
24	Cr[2]	2,288	2,285	2,081	2,069	5,98	V	2,265
26	Fe[3]	1,937	1,932	1,753	1,741	7,10	Mn[4]	1,889
28	Ni	1,658	1,655	1,497	1,484	8,29	Co	1,601
29	Cu	1,541	1,537	1,389	1,377	8,86	Ni[5]	1,489
42	Mo	0,712	0,708	0,631	0,614	20,0	Zr[6]	0,687
45	Rh	0,617	0,612	0,544	0,534	23,2	Ru	0,558
46	Pd	0,588	0,584	0,520	0,510	24,4	Rh	0,533
47	Ag	0,562	0,558	0,496	0,491	25,5	Pd oder Rh	0,507 0,533
74	W	0,213	0,209	0,184	0,179	69,3	—	
78	Pt	0,190	0,185	0,163	0,158	78,1	W	0,178

Serien in der Untersuchung verwendet werden, so ist ein Mehrfaches der Anregungsspannung zweckmäßig. In zwei weiteren Spalten sind die Filtermaterialien angegeben, die von den daneben stehenden Linienspektren die unterdrücken und nur das α-Dublett durchlassen.

Die Intensitätssteigerung mit wachsender Spannung ist in dem hier wichtigen Gebiet durch die Formel

[1]) Als TiC oder TiN.

[2]) Galvanischer Niederschlag auf Kupfer.

[3]) Belastbar nur mit einigen mA.

[4]) Hierzu ist Braunstein auf Papier geeignet.

[5]) Dünner, abgelöster galvanischer Niederschlag.

[6]) Pulverförmiges $ZrSiO_4$.

gegeben. n ist abhängig vom Material und von V. Für praktische Zwecke dürfte es hinreichend sein, $n = 1{,}5$ zu setzen.

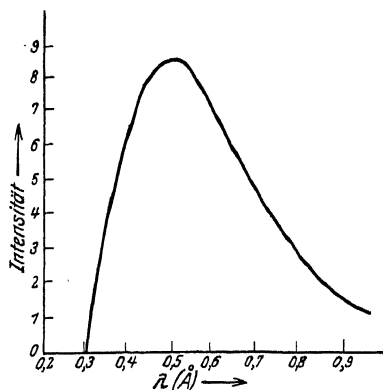



Fig. 560.
Intensitätsverteilung im Primärstrahl (Bremsstrahlenspektrum)

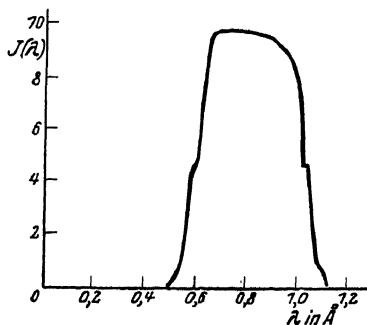



Fig. 561. Spektralkurve einer W-Antikathode (30 $kV_{eff.}$) bei Filterung mit Mo- und Al-Folien (nach Laue und Mark)

Je nach der Art des Antikathodenmaterials und der Betriebsspannung kann das Bremsstrahlenspektrum im gleichen Wellenbereich auftreten, in dem auch die Linien der Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials liegen. In diesem Fall sind Beugungserscheinungen des kontinuierlichen Spektrums zusammen mit den monochromatischen Beugungseffekten zu erwarten. Dann ist die Filterung des Primärstrahls ganz besonders wichtig. Fig. 562 zeigt die Wirkung eines Zirkonfilters auf Molybdänstrahlung. In den Filterfolien treten Eigenstrahlungen auf, die der gefilterten Primärstrahlung zugemischt sind. Ihre Intensität ist aber so schwach, daß keine Störungen der Interferenzen auftreten können.

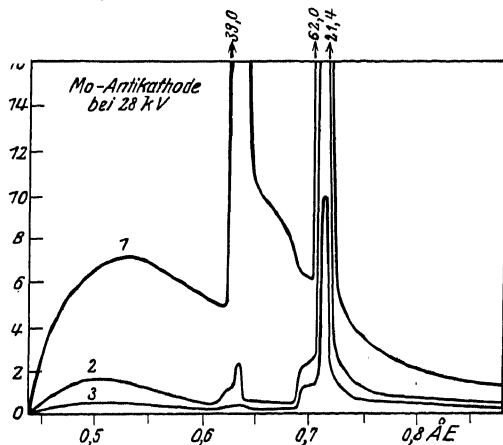



Fig. 562.
Spektralkurve mit und ohne Filter (nach Hull)
1: ohne Filter; $K_\alpha : K_\beta = 1{,}6:1$
2: 160 mg/cm² $ZrSiO_4$; $K_\alpha : K_\beta = 10:1$
3: 270 mg/cm²

der Röntgenstrahluntersuchung

1. Die LAUEsche Versuchsanordnung

In Fig. 563 ist eine LAUEsche Apparatur mit Nebenapparaten schematisch dargestellt. Die Röntgenröhre befindet sich in dem Kasten K, der durch eine 1 cm starke Schicht aus nichtleitendem Bleigummi für Röntgenstrahlen undurchlässig gemacht ist. Durch ein kleines Fenster bei F treten Röntgenstrahlen aus, die durch die zylindrische Bohrung des Bleiklotzes R noch mehr eingeengt werden. Da die Röntgenstrahlen beim Durchlaufen der Röhrenblende an der Blendenwand vor allem in der Nähe der Austrittsöffnung Sekundärstrahlen erzeugen, die die photographische Platte verschleiern können, sind besondere Schutzmaßnahmen erforderlich. Man bohrt entweder die Austrittsöffnung konisch auf, oder man setzt noch vor die eigentliche Austrittsöffnung eine Schutzkappe mit etwas weiterer Bohrung. Soll bei der photographischen Aufnahme der Primärstrahl senkrecht zu einer Kristallplatte verlaufen, so wird diese am besten gleich auf die Stirnwand des Bleiklotzes R aufgelegt. Die Dicke des Kristallplättchens richtet sich nach der Durchlässigkeit für Röntgenlicht und der Festigkeit des Materials und schwankt zwischen $^1/_{10}$ und 1 mm.

Fig. 563. LAUEsche Versuchsanordnung

Ist der Kristall sehr klein (es genügt bei stark absorbierenden Substanzen ein Kristallkörnchen von 10^{-8} bis 10^{-9} mm³), so bettet man das Objekt in eine Klebmasse ein, die selbst durchlässig und amorph ist. Zaponlack, Plastilina oder Picein sind dafür geeignet. Die Untersuchung in einer bestimmten kristallographischen Richtung kann jetzt nur durch Anfertigung mehrerer Photogramme erreicht werden. Zu dem Zweck befestigt man das Präparat auf dem kleinen zweikreisigen Drehapparat V bei D. Sind an dem Präparat noch gewachsene Flächen zu erkennen, so wird die Einstellung einer gewünschten Richtung dadurch sehr erleichtert, daß man die geometrische Lage der Kristallflächen im Verhältnis zur Richtung des Primärstrahls bestimmt. Man benützt dazu ein für Autokollimation eingerichtetes, auf die optische Bank aufsetzbares, mit seiner Achse parallel zur Bohrung des Bleiklotzes R orientiertes Fernrohr. Die Teilkreise T_1 und T_2 des Dreh-

apparates ermöglichen Neuorientierungen für weitere Aufnahmen in Beziehung zur Ausgangslage bei einer vorhergehenden Aufnahme. (Die für das Experiment natürlich unbrauchbare Stellung des Tischchens V in der Fig. 563 ist nur aus zeichnerischen Gründen gewählt.) Das kleine Goniometer ist so gebaut, daß das Präparat D zur Vermeidung von Intensitätsverlusten unmittelbar an die Röhrenblende R herangeschoben werden kann. In P ist die photographische Platte senkrecht zum Primärstrahl (meistens 4 cm vom Kristall entfernt) aufgestellt. Die Intensität der vom Kristall ausgehenden Sekundärstrahlen ist sehr viel geringer als die Intensität des Primärstrahls, so daß die in der Nähe des Primärflecks liegenden Beugungspunkte leicht durch Überstrahlung unsichtbar werden. Klare Photogramme erhält man, wenn man unmittelbar vor der photographischen Platte ein Bleiklötzchen anbringt, das den Primärstrahl abschirmt. Bei S befindet sich ein Fluoreszenzschirm, auf dem sich ein heller Primärfleck zeigen muß, wenn die horizontale und vertikale Verschiebung der optischen Bank die richtige Orientierung hat.

2. Intensitätsverteilung im Primärstrahlspektrum beim LAUE-Experiment

Da beim LAUE-Versuch alle Wellenlängen eines gewissen Bereiches mit vergleichbarer Intensität vorhanden sein müssen, wird die Röntgenröhre so betrieben, daß charakteristische Einzelstrahlung des Antikathodenmaterials möglichst nicht erregt wird. Die L-Strahlung der als Antikathodenmetall meist verwendeten Elemente *Pt* und *W* wird durch die Glaswand der Röhre bereits genügend absorbiert. Die K-Strahlung (siehe Tab. 3) kann durch eine entsprechende Betriebsspannung vermieden werden.

Tabelle 3

Elemente	Wellenlängen der K-Reihe 10^8			
	β_2	β_1	α_1	α_2
W	0,1794	0,1844	0,2089	0,2135
Pt	0,1574	0,1634	0,1850	0,1898

Aus der EINSTEINschen Beziehung $eV = h\nu$, wobei V die Spannung, e die Ladung des Elektrons, h die PLANCKsche Konstante und ν die Frequenz bedeuten, ergibt sich unter Einsetzung der entsprechenden Werte, daß die an der Röhre liegende Spannung in kV höchstens betragen darf

$$V = 12{,}36/\lambda,$$

bis die Wellenlänge λ in Å von der Röhre ausgesendet wird. In Fig. 564 sind Messungen von HULL wiedergegeben, die das Heraustreten der K_α-Strahlung bei gesteigerter Spannung veranschaulichen.

3. Symmetrieprüfung durch eine LAUE-Aufnahme

Nach geeigneter Expositionszeit zeigt sich auf der photographischen Platte außer dem Primärfleck eine Schar mehr oder weniger symmetrisch angeordneter Flecken, die Auftreffpunkte der Sekundärstrahlen. Man kann sich nach BRAGG die Sekundärstrahlen als Reflexionen des Primärstrahls an inneren Netzebenen des Kristalls vorstellen. In Fig. 565 liegt bei O das Kristallplättchen. Die Lage der ins Auge gefaßten Netzebenen ON ist durch die Schrägschraffierung angedeutet, der Sekundärstrahl OS bildet den Winkel ϑ mit dem Primärstrahl OP, wenn die Netzebene ON ($= (hkl)$) mit OP den Winkel $\frac{\vartheta}{2}$ einschließt. Dann ist nach BRAGG

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = r\lambda,$$

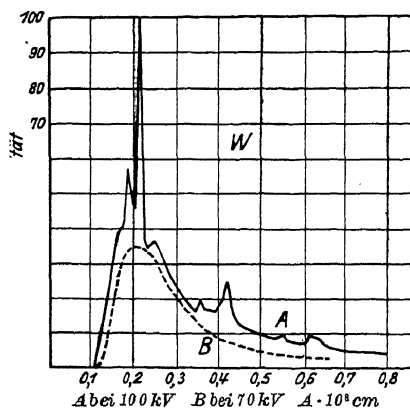



Fig. 564. Deutliches Hervortreten der K_α-Strahlung bei gesteigerter Spannung (HALL)

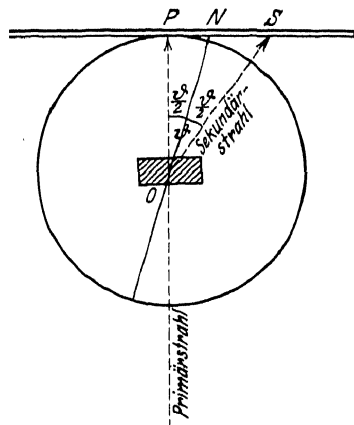



Fig. 565. Veranschauligung des BRAGGschen Spieglungsgesetzes

d ist die Periodizität des (hkl)-Netzebenensatzes, r die Ordnungszahl der Reflexion $= 1, 2, 3 \ldots$ Wenn, wie im LAUE-Photogramm, der Kristall während der Aufnahme ruhig steht $\left(\frac{\vartheta}{2} = \text{const}\right)$ und genügend verschiedene Wellenlängen vorhanden sind, erscheinen in einem Beugungsflecken des Photogramms die Wellenlängen $\lambda_r = \frac{2}{r}\, d_{(hkl)} \sin\frac{\vartheta}{2}$. Symmetrische Beugungsflecken um den Primärfleck verraten symmetrisch liegende gleich beschaffene Netzebenensätze.

Soll eine Symmetrieprüfung vorgenommen werden, so ist zu bedenken, daß im LAUE-Photogramm nur die Symmetrieelemente des Kristalls sichtbar werden, die dem Primärstrahl parallel verlaufen. So zeigt Taf. I Fig. 1 das

Röntgenbild der regulären Zinkblende parallel einer Rhombendodekaedernormalen. Die hexakistetraedrische Symmetrie wird im LAUE-Photogramm zu einer hexakisoktaedrischen. Demgemäß erscheinen senkrecht zum Photogramm im Primärfleck eine zweizählige Achse und die Spuren von zwei senkrecht aufeinanderstehenden ungleichen Symmetrieebenen. (In allgemeiner Lage liefert jeder noch so hochsymmetrische Kristall unsymmetrische Photogramme.) Da die Reflexion auf der einen Seite eines Netzebenensatzes stets ebenso verläuft wie auf der Gegenseite, ergibt die röntgenographische Untersuchung notwendig Zentrosymmetrie. Statt der 32 Symmetrieklassen erscheinen im LAUE-Experiment deshalb nur 11 (siehe Tab. 4).

Tabelle 4

Wirkliche Symmetrie	Röntgenographische Symmetrie
Triklin-asymmetrisch	Triklin-pinakoidal
Triklin-pinakoidal	Triklin-pinakoidal
Monoklin-sphenoidisch	Monoklin-prismatisch
Monoklin-domatisch	Monoklin-prismatisch
Monoklin-prismatisch	Monoklin-prismatisch
Rhombisch-bisphenoidisch	Rhombisch-bipyramidal
Rhombisch-pyramidal	Rhombisch-bipyramidal
Rhombisch-bipyramidal	Rhombisch-bipyramidal
Tetragonal-bisphenoidisch	Tetragonal-bipyramidal
Tetragonal-pyramidal	Tetragonal-bipyramidal
Tetragonal-bipyramidal	Tetragonal-bipyramidal
Tetragonal-trapezoedrisch	Ditetragonal-bipyramidal
Tetragonal-skalenoedrisch	Ditetragonal-bipyramidal
Ditetragonal-pyramidal	Ditetragonal-bipyramidal
Ditetragonal-bipyramidal	Ditetragonal-bipyramidal
Trigonal-pyramidal	Trigonal-rhomboedrisch
Trigonal-rhomboedrisch	Trigonal-rhomboedrisch
Trigonal-trapezoedrisch	Ditrigonal-skalenoedrisch
Ditrigonal-pyramidal	Ditrigonal-skalenoedrisch
Ditrigonal-skalenoedrisch	Ditrigonal-skalenoedrisch
Trigonal-bipyramidal	Hexagonal-bipyramidal
Hexagonal-pyramidal	Hexagonal-bipyramidal
Hexagonal-bipyramidal	Hexagonal-bipyramidal
Ditrigonal-bipyramidal	Dihexagonal-bipyramidal
Hexagonal-trapezoedrisch	Dihexagonal-bipyramidal
Dihexagonal-pyramidal	Dihexagonal-bipyramidal
Dihexagonal-bipyramidal	Dihexagonal-bipyramidal
Tetraedrisch-pentagondodekaedrisch	Dyakisdodekaedrisch
Dyakisdodekaedrisch	Dyakisdodekaedrisch
Pentagonikositetraedrisch	Hexakisoktaedrisch
Hexakistetraedrisch	Hexakisoktaedrisch
Hexakisoktaedrisch	Hexakisoktaedrisch

Die Bestimmung der Röntgenklasse ist zwar durch viele LAUE-Aufnahmen auch bei Kristallen möglich, von denen keine kristallographischen Konstanten anderweitig gefunden sind[1]). In der Regel wird man die eingehendere (vgl. Tab. 4) und weniger umständliche Symmetriebestimmung mit Hilfe goniometrischer Messung von Flächenwinkeln gewachsener Kristallflächen vorziehen. Wenn hierdurch zweifelsfreie Resultate nicht zu erreichen sind, wird die Ätzmethode zu Hilfe genommen. Man erzeugt durch möglichst langsam betriebene Auflösung des Kristalls Vertiefungen, die zufällig über die gewachsene Kristallfläche verteilt, aber in ihrer Form gesetzmäßig sind (Ätzgrübchen). Bei der goniometrischen Untersuchung in parallelstrahligem Licht wird dann das punktförmige Bildchen des Goniometersignals zu einer Lichtfigur auseinandergezogen. Die Symmetrie der Lichtfigur muß mit der Symmetrie der Kristallklasse im Einklang stehen.

unter 575° C Fig. 566.

über 575° C Fig. 567.

LAUE-Photogramme von Quarz in der Nähe des Umschlagpunktes

Symmetriebestimmungen der LAUE-Methode sind mit Erfolg zur Feststellung von Modifikationsänderungen zu benutzen. So wurde von F. RINNE aus zwei Basisphotogrammen des Quarzes, das andere über 575° hergestellt war, der Umschlag von α- in β-Quarz bei 575° nachgewiesen (Fig. 566 und 567). Natürlich konnte über 575° eine der vier Kristallklassen vorliegen, die im Röntgenbild dihexagonal-bipyra-

[1]) Schilderung der Methode siehe Ctrblt. Min. 1920, 52.

midal wirken. Ebenso würden unter 575° drei Klassen in Frage kommen. Erst durch Ätzversuche (von R. NACKEN) ist der Umschlag des trigonaltrapezoedrischen in hexagonal-trapezoedrischen Quarz bewiesen.

4. Verwendung der LAUE-Methode zur Homogenitätsprobe

Homogenität herrscht, wenn jeder Kristallteil mit jedem irgendwo herausgeschnittenen gleichgeformten und parallel liegenden durchaus gleich ist. Jedes vom Primärstrahl getroffene Kristallelement entwirft dann sein Beugungsbildchen mit Hilfe vollkommen paralleler Beugungsstrahlen auf die photographische Platte. Trifft ein zylindrischer Primärstrahl ein Kristallplättchen senkrecht zur Oberfläche, so kann man sich vorstellen, daß er der Reihe nach eine große Zahl parallel übereinander liegender, sehr dünner Kristallscheibchen durchsetzt. Jedes Scheibchen sendet ein paralleles, gleichgeformtes Beugungsbild in bestimmter Beugungsrichtung nach der photographischen Platte. In je größerer Eindringungstiefe ein Kristallelement liegt, um so mehr wird sein Bild auf der Platte nach dem Primärfleck hin verschoben. Die Bildchen schichten sich vollkommen regelmäßig übereinander, nur wird die vom letzten Bildchen gelieferte Intensität von der des ersten Bildes wegen geänderter Absorptionsbedingungen etwas verschieden. Man kann danach die Intensitätsverteilung innerhalb der Beugungsflecken berechnen, die ein vollkommen homogener Kristall liefert. Es ist bemerkenswert, daß bis jetzt nur wenige Kristalle diese Homogenitätsprüfung annähernd und keiner vollständig bestanden hat.

Ist das Kristallplättchen relativ dünn, so kann ein bestimmt geformter, ausgedehnter Primärfleck die Positionsänderung längs der getroffenen Fläche sichtbar machen. In Taf. I Fig. 2 ist ein LAUE-Photogramm von einem Glimmerplättchen mit schwacher elastischer Verbiegung hergestellt. Der Primärstrahl war durch einen Spalt ausgeblendet und das Streifenphotogramm kann als Superposition von vielen in der Spaltrichtung gegeneinander verschobenen Punktphotogrammen aufgefaßt werden. Wird die Glimmerplatte ohne innere Verbiegung photographiert, so stehen alle abgebeugten Spaltbilder parallel. Aus der charakteristischen Verdrehung der Taf.-Fig. 2 kann die Position der Kristallachsen längs der von Röntgenlicht getroffenen Stelle Punkt für Punkt bestimmt werden.

Handelt es sich nicht um elastische, sondern um plastische Verbiegung, so gehen die Richtungsänderungen längs des vom Röntgenlicht getroffenen Kristallteiles nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft durch einzelne sehr kleine gegeneinander verdrehteKristallpartikeln vor sich. Taf. I Fig. 3 ist das LAUE-Photogramm einer Steinsalzlamelle, die nach Form und Biegung dem Glimmerplättchen der Taf. I Fig. 2 durchaus ähnlich ist. Durch die dis-

kontinuierlichen, abgebeugten Blendenbilder verrät sich der gegenüber Glimmer geänderte Biegungsvorgang. Die beiden angegebenen Beispiele in typischer Form nur mit besonders günstig gewählten Aufnahmebedingungen zu erhalten. Für gewöhnlich geben auch plastisch verbogene Kristalle ausgedehnte kontinuierliche Beugungsstreifen, die sich von denen des rein elastisch verbogenen Kristalls nur durch größere Verschwommenheit unterscheiden.

Befinden sich sehr viele, sehr kleine Kristallpartikeln in nicht idealer Unordnung, so ragen aus dem Hof des Primärstrahls mehr oder weniger symmetrisch verwaschene Schwärzungsstreifen heraus, was gelegentlich als Röntgenasterismus bezeichnet wurde und zur Enthüllung der Geometrie des in dem Kristallhaufwerk herrschenden Ordnungsprinzips benutzt werden kann.

5. Indizesbestimmungen im LAUE-Photogramm

Soll eine Bestimmung der Kristallstruktur oder der numerischen Werte des Achsenverhältnisses auf Grund eines LAUE-Photogramms vorgenommen werden, so sind die auf der photographischen Platte sichtbaren Beugungsflecken nach Lage und Intensität auszumessen. Fig. 568 zeigt ein Instrument[1]), das zur Lagenbestimmung geeignet ist, wo es sich um schnell zu vermessende vielpunktige Photogramme handelt. Ein Fernrohr K, das an der mit Maßstab versehenen Gleitschiene bei E verschoben werden kann, steht senkrecht über der drehbaren, durchsichtigen Kreisscheibe B, deren Rand eine Gradeinteilung trägt. F und G sind Feineinstellungen. Nachdem der Drehungsmittelpunkt der Scheibe B bestimmt und die photographische Platte mit dem Durchstichpunkt des Primärstrahls in diesen Drehungsmittelpunkt gebracht ist, ergeben die Ablesungen auf der Gleitschiene und am Rand der Kreisscheibe Polarkoordinaten z, φ. Ist die volle Symmetrie eines Photogramms durch einen Einstellungsfehler vor der Aufnahme gestört, so läßt sich oft mit genügender Annäherung Symmetrie wieder her-

Fig. 568. Instrument zur Vermessung von Photogrammen von GROSS

[1] Nach R. GROSS, l. c., neu konstruiert von C. LEISS, Berlin-Steglitz.

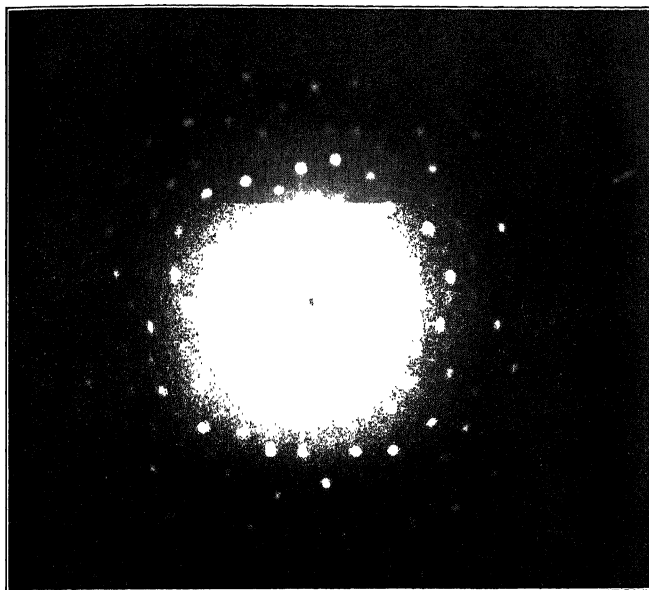



Fig. 1

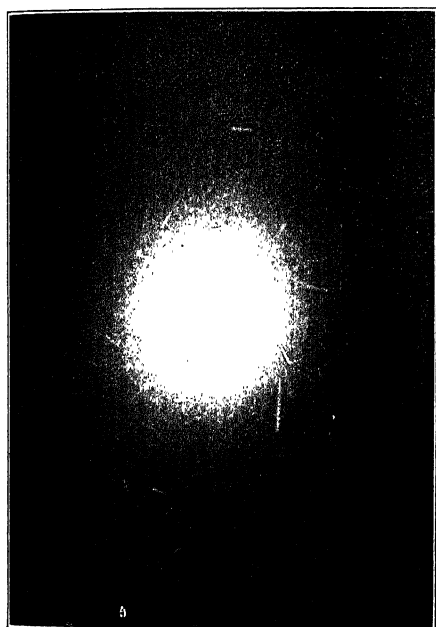



Fig. 2

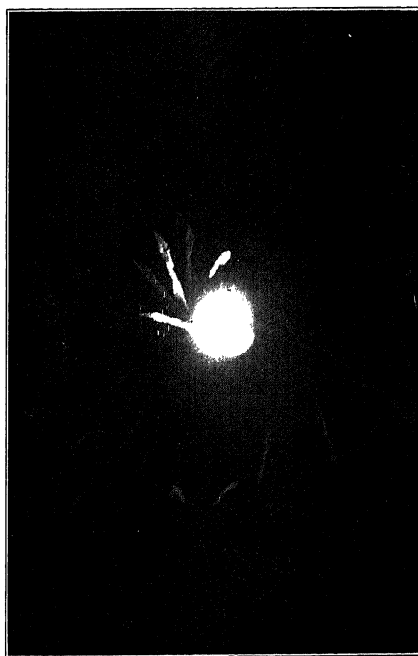



Fig. 3

stellen, indem man die z- und φ-Werte offensichtlich zusammengehöriger Punkte mittelt, vorausgesetzt, daß nicht Selektivstrahlen durch große Schwärzungsdifferenzen bei geringer Positionsänderung das Zusammensuchen unmöglich machen. Aus z und φ ergeben sich die Indizes (hkl) rechnerisch, wenn die Winkel und das Verhältnis der Einheitsabschnitte $a:b:c$ der kristallographischen Koordinatenachsen oder, $b = 1$ gesetzt, $a:1:c$ bekannt sind. Es ergibt sich dann z. B. für die sehr einfachen orthotrimetrischen Systeme:

$$\frac{a}{\operatorname{tg}\varphi} : 1 : \frac{c(p + \sqrt{p^2 + z^2})}{z \sin\varphi},$$

p = Abstand des Kristalls von der photographischen Platte.

In der Regel bietet die graphische Deutung Vorteile, da bei ihr offenkundige Fehler der Aufnahme während der Konstruktion durch das Symmetrieempfinden des Auges ausgesondert werden können, während sie in den unübersichtlichen, rechnerischen Ansatz mit eingehen.

Die einfachste graphische Deutung ist die mit Hilfe der QUENSTEDTschen Projektion. Die Netzebene, die einen Beugungsflecken hervorruft, besitzt die gleiche Koordinate φ des Polarkoordinatensystems wie der Beugungsflecken (siehe Fig. 565). Sie schließt mit dem Primärstrahl den Winkel $\frac{\vartheta}{2}$ ein, wenn der Beugungsstrahl mit dem Primärstrahl den Winkel ϑ einschließt. Man zeichnet ein Bild der Spuren der „spiegelnden“ Netzebenen in der Bildebene. In Fig. 569 ist das LAUE-Photogramm der Fig. 566 nochmals gezeichnet. Die drei horizontalen Achsen des hexagonalen Koordinatensystems liegen bei MA_1, MA_2, MA_3. Die Länge MA_1 muß sich zum Abstand p (MK der Zeichnung) verhalten wie das als bekannt vorausgesetzte Achsenverhältnis des Quarzes $a:c = 1:1{,}0999$. Soll z. B. der Beugungsflecken L bestimmt werden, so zieht man von L eine Gerade, nach dem Mittelpunkt M

Fig. 569. QUENSTEDTsche Projektion des LAUE-Photogramms Fig. 566.

und von M aus die zu ML senkrechte MK. MKL ist der Winkel des Beugungsstrahls zum Primärstrahl $= \vartheta$. Seine Halbierungsgerade trifft ML bei S. Hier muß die Spur der Netzebene in der Bildebene senkrecht zu ML errichtet werden. Durch den Schnitt dieser Spur mit den eingezeichneten kristallographischen Achsen erhält man den wirklichen Achsenabschnitt. Dividiert man mit diesem Abschnitt in die Einheitslänge der a-Achse, so hat man den bezüglichen Index (wobei der Index für die c-Achse immer 1 bleiben muß), also in unserem Beispiel $\frac{5}{2}\ 0\ \frac{5}{2}\ 1$ und wegen der notwendigen Ganzzahligkeit mit 2 erweitert $(\bar{5}052)$.

Zur qualitativen Deutung der Photogramme ist oft die Aufteilung der Punktschar nach Zonenverbänden durch bloße Betrachtung sehr nützlich. Der geometrische Ort für tautozonale Reflexe ist eine Kegelschnittkurve. Die Zonenachse bildet die Rotationsachse des Kegels. An ihrem konstruktiv gefundenen Einstichpunkt in der Ebene der photographischen Platte findet man die Zonensymbole = Koordinaten des Zoneneinstichs in bezug auf das Achsenkreuz des Kristalles. Durchschneiden sich zwei Zonenreflexkreise, deren Zonensymbole m_1, n_1, p_1 bzw. m_2, n_2, p_2 betragen, so erhält man für die im Zonenschnittpunkt liegende Fläche die Indizes aus:

$$hm_1 + kn_1 + lp_1 = 0$$

Umgekehrt ergeben sich die Zonensymbole m, n, p, wenn die Flächen und $h_2k_2l_2$ in der Zone liegen, aus

$$mh_1 + nk_1 + p\,l_1 = 0$$
$$= 0.$$

Ist das Achsenverhältnis noch nicht bekannt, so kann man in Ermangelung von goniometrisch meßbaren gewachsenen Kristallflächen eine Bestimmung aus dem LAUE-Photogramm vornehmen. Man führt ein mit den Symmetrien des Photogramms verträgliches Achsenkreuz ein mit solchen Einheitslängen, daß die im Photogramm vorhandenen Beugungsflecken möglichst niedrige Indizes erhalten. Dabei sind die Schwärzungsverhältnisse zu berücksichtigen: Beugungsflecken, die besonders stark sind, müssen im allgemeinen niedrigere Indizes aufweisen als schwächere Beugungsflecken.

Man hat versucht, das LAUE-Photogramm als Präzisionsgoniometer zu benutzen. Da aber die Entfernung p bei einer merklichen Dicke des Kristallpräparats nicht exakt bestimmbar und wegen der Inhomogenität der Kristalle innerhalb des Beugungsfleckens der mit der Mitte des Primärfleckens korrespondierende Punkt schwierig anzugeben ist, so beträgt die mit der Anordnung erreichte Genauigkeit für das Achsenverhältnis in günstigen Fällen

wohl nicht mehr als zirka $\pm$ 0,01, während man mit dem Goniometer an guten Kristallflächen eine Fehlergrenze von $\pm$ 0,0001 erreicht.

6. Verwendung des LAUE-Photogramms zur Strukturbestimmung

Ist von der Atomanordnung des Objekts noch nichts bekannt, so ist die v. LAUEsche Methode anderen später zu entwickelnden unterlegen. Ist die Struktur schon im Groben bekannt, so kann die Durchrechnung eines LAUE-Photogramms oft zu weitgehender Präzisierung der Atomörter führen. Es ist dazu erforderlich, jedem Beugungsflecken einen Schwärzungswert zuzuschreiben, der als Maß für die auftreffende Energie gelten soll. Die Fehler der Beugungsbildchen sind so groß, daß Photometrieren meistens überflüssig ist und die Abschätzung der Schwärzung des Beugungsfleckens an einem benachbarten, möglichst gleich gewählten, genügende Anhaltspunkte liefert. Auch die Berechnung der Intensität ist wegen der Kompliziertheit vieler einschlägiger Faktoren nur in grober Annäherung empfehlenswert. Daß die Methode trotzdem empfindlich ist, rührt daher, daß relativ kleine und sehr kleine Verschiebungen der Atomörter bereits sehr große Wirkungen auf die Intensitätsverteilung im LAUE-Photogramm ausüben. Hat der Kristall ein Raumgitter mit den konjugierten primitiven Abständen a, b, c, sind weiter α_n, β_n, γ_n die Koordinaten des $n$ten Atoms mit der Elektronenzahl A_n, ausgedrückt in Bruchteilen der bezüglichen a-b-c-Längen, $H_{(hkl)}$[1]) die Dichte der (hkl)-Ebene in dem abc-Gitter, r die Ordnungszahl der Reflexion und I die Intensität einer gemäß der Bedingungsgleichung

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = r\lambda$$

passenden Wellenlänge, so ist die Intensität des Beugungsstrahles der ent-

[1]) H^2 ergibt sich allgemein zu:

$$\begin{aligned} &h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2c^2a^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma \\ &- 2kla^2bc\sin\beta\sin\gamma\cos\xi \\ &- 2hlab^2c\sin\alpha\sin\beta\cos\eta \\ &- 2hkabc^2\sin\alpha\sin\beta\cos\zeta. \end{aligned}$$

Für höhere symmetrische Klassen ergeben sich Vereinfachungen:

Für monoklin:	$h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2 - 2hlab^2c\cos\eta$;
für rhombisch:	$h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 + l^2a^2b^2$;
für quadratisch:	$[(h^2+k^2)c^2 + l^2a^2]a^2$:
für kubisch:	$(h^2+k^2+l^2)a^4$;
für rhomboedrisch:	$[h^2+k^2+l^2 - 2(hk+kl+lh)\cos\xi]\sin^2\alpha\cdot a^4$;
für hexagonal:	$a^2c^2(h^2+i^2+hi) + \frac{3}{4}l^2a^4$.

Dabei sind α, β, γ die Winkel zwischen den positiven Achsenrichtungen mit den primitiven Längen a, b, c und ξ, η, ζ die Flächenwinkel an dem von a, b, c gebildeten Dreikant.

sprechenden Ordnung näherungsweise proportional dem Ausdruck

$$I \div \left| \sum_n A_n e^{2i\pi r(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 I_r \frac{1}{r^2 H^2}.$$

In jedem Beugungsflecken des Laue-Photogramms wirken mehrere Reflexionsordnungen r von verschiedener Wellenlänge zusammen. Die Gesamtintensität ist

$$V \sim \sum_r \left| \sum_n A_n e^{2i\pi r(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 I_r \frac{1}{r^2 H^2}.$$

Diese Beziehung wird noch modifiziert durch den Debyeschen Temperaturfaktor, durch die verschiedene Absorbierbarkeit verschiedener Wellenlängen und die verschiedenen Absorptions- und Abbildungsbedingungen für verschieden gerichtete Beugungsstrahlen. Der Vergleich der Schwärzungen darf möglichst nur an Beugungsflecken mit gleichem Abstand vom Primärfleck angestellt werden.

Fig. 570.
Indizesfeld nach Gross

Die für I_r in Frage kommenden Wellenlängen entnimmt man der Braggschen Beziehung, die I_r selbst einer Eichkurve des Primärstrahlspektrums, die durch Photometrierung eines Spektrometerphotogramms (siehe später) entworfen und am Laue-Photogramm eines bereits bekannten Kristalls kontrolliert wird (z. B. Fig. 570, Kurve B).

Um erste Anhaltspunkte zu gewinnen, wird bei einem strukturell unbekannten, aber in bezug auf die anderweitigen Konstanten bereits erforschten Kristalle die „Methode des Indizesfeldes" benutzt.

Das Verfahren soll am Beispiel des Eises vorgeführt werden. Der Einfachheit halber sei vorausgesetzt, daß das Achsenverhältnis $c:a$ und die richtige Lage der Achsen bereits bekannt sind. Aus dem spezifischen Gewicht = 0,9161, der Zahl der im Elementarparallelepiped vorhandenen Atome, den Elektronenzahlen von Wasserstoff = H und Sauerstoff = O ergibt sich

$$\frac{Z(2H + 1O) \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}{\frac{a^2 c}{2}\sqrt{3}} = 0{,}9161.$$

Ersichtlich ist Z bestimmt, wenn die absolute Größe von a^2 und damit auch c bekannt ist.

Die $(hik\text{-})$Werte werden auf der Ordinate nach $h^2 + i^2 + hi$ geordnet und die l-Werte auf der Abszisse angetragen (Fig. 570). Ein möglicher Punkt (hik) ist durch ein Kreuz-

chen im Diagramm angedeutet, alle im Photogramm vorhandenen Punkte sind außerdem durch einen kleinen Kreis bezeichnet. Die im Photogramm vorhandenen Beugungsflecken werden von den Grenzen ODA, CDE und OBE eingeschlossen.

Grenze ODA entspricht der Bedingung $2d \sin \frac{\frac{\vartheta}{2}}{r} > \lambda_{\min\,(r=1)}$, das heißt: mindestens die Spiegelung erster Ordnung erfordert eine geeignete Wellenlänge (also $> \lambda_{\min}$) ... d und $\sin \frac{\vartheta}{2}$ sind durch einen Ausdruck darzustellen, der nur Achsenlängen und Indizes enthält, in dem besonderen Fall also

$$h^2 + i^2 + h\,i < \frac{3\,a\,l}{2\,c\,\lambda_{\min}} - \frac{3\,a\,l^2}{4c^2}\ (!)$$

$\lambda_{\min}$ war 0,28 Å. Werden die absoluten Werte der Reihe nach für $z = 1, 2, 3 \ldots$ berechnet, so ergibt $z = 2$ stimmige Größen.

Die Grenze CDE ist durch die Forderung gegeben, daß $\frac{1}{H^2}$ nicht zu klein, im angegebenen Beispiel nicht kleiner als $\frac{1}{23}$ sein darf, also

$$\frac{1}{H^2_{(h\,i\,k\,l)}} = \left(\frac{1}{h^2 + i^2 + h\,i + \frac{3a^2 l^2}{4c^2}}\right) a^2 c^2 > \frac{1}{23}\,.$$

Die Grenze OBE ist wenig präzisiert. Sie gibt der Tatsache Ausdruck, daß Beugungsflecken mit zu großem ϑ wegen ungünstiger Abbildungsbedingungen wegfallen. Es ist

$$\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2}_{\max} = 3{,}64 \text{ geschätzt.}$$

Nachdem durch diese Rechnungen $z = 2$ ermittelt wurde, versucht man, das zweite Molekül (es kommt wegen der geringen Elektronenzahl des H-Atoms nur das O-Atom in Frage) in das hexagonale Parallelepiped so einzusetzen, daß die Lücke bei $(30\bar{3}1)$ im Indizesfeld bei der Berechnung mit Hilfe der angegebenen Formel für V herauskommt. Es ist das der Fall, wenn das zweite Atom die Koordinaten $\frac{a_1}{3}, \frac{a_2}{3}, \frac{c}{2}$ besitzt.

In Tabelle 5 ist die Rechnung durchgeführt und die Stimmigkeit der Annahme erwiesen.

Tabelle 5

$hikl$	V ber.	V beob.	1. Ordnung λ in Å	$\left\lvert\frac{\Sigma}{n}\right\rvert^2$	$\frac{1}{r^2 H^2}$	V_1	2. Ordnung λ in Å	$\left\lvert\frac{\Sigma}{n}\right\rvert^2$	$\frac{1}{r^2 H^2}$	V_2
$11\bar{2}1$	2,91	3	0,986	0	3,3	—	0,493	4	13,2	2,91
$20\bar{2}1$	0,721	2	0,756	3	4,3	0,25	0,378	1	17,2	0,471
$12\bar{3}1$	4,11	4	0,445	3	7,3	4,11	—	—	—	—
$30\bar{3}1$	0	0	0,349	0	9,3	—	—	—	—	—
$13\bar{4}2$	0,704	2	0,459	1	14,2	0,704	—	—	—	—
$23\bar{5}2$	0,253	1	0,032	1	20,2	0,253	—	—	—	—
$14\bar{5}2$	0,234	1	0,093	4	22,2	0,234	—	—	—	—

7. Die BRAGGsche Versuchsanordnung

Die Methode setzt voraus, daß größere und gut spiegelnde Kristallflächen vorhanden sind. Eine solche Kristallfläche wird bei *K* auf ein Goniometer gesetzt (Fig. 571), *B* ist eine verstellbare Spaltblende mit einem von 0,1—5 mm verstellbaren Spalt. An dem drehbaren Goniometerarm ist die Ionisationskammer befestigt, deren senkrechte Spaltblende mit Aluminiumfolie verschlossen ist. Im Innern des Blechzylinders befindet sich die zweite Elektrode, die durch Bernsteinisolierungen hindurch über den Arm *M* mit dem Quarzfadenelektrometer *Q* (mikroskopische Ablesung!) verbunden ist. Der Arm *M* ist mit der Ionisationskammer zusammen beweglich, was dadurch erreicht wird, daß der Drehpunkt bei *Q* genau unter dem Drehpunkt der Goniometerscheibe liegt. Die Ionisationskammer ist mit einem ionisierbaren, stark absorbierenden Gas (Methylenjodid) gefüllt, so daß Leitfähigkeit zwischen Kammer und Innenelektrode besteht, sobald ein Röntgenstrahl in die Kammer eindringt. Die Intensität der Röntgenstrahlung wird aus der Größe der Leitfähigkeit entnommen. Die einfachste Schaltung ist die, daß der eine Pol einer Akkumulatorenbatterie von zirka 300 *V* Spannung zur Erreichung des Sättigungsstromes an das Blechgehäuse der Kammer gelegt wird, während die Innenelektrode mit dem Elektrometer verbunden ist. Der andere Pol der Akkumulatorenbatterie, die Metallkapsel des Elektrometers und zur Abhaltung von Störungen auch der Metallschutzmantel *M* sind gut geerdet. Sowie die Ionisierung des Gases durch den Röntgenstrahl beginnt, gehen Elektrizitätsmengen von der Kammerwand nach der Metallschneide über und laden das Elektrometer auf. Man mißt die Zeit bis zur Erreichung einer bestimmten Aufladung und gewinnt hierdurch einen Wert, der der Röntgenstrahlenintensität umgekehrt proportional ist.

Fig. 571. BRAGGsche Versuchsanordnung

Fig. 572 zeigt das Versuchsschema. Der Primärstrahl tritt von *B* nach *C* ein und wird von der Kristalloberfläche $K_1 K_1$ in die Ionisationskammer

reflektiert. Zur Einstellung muß Kristall und Ionisationskammer getrennt beweglich sein. Jeder Veränderung $\Delta\vartheta$ entspricht eine Lagenveränderung $\Delta\frac{\vartheta}{2}$ der Kristalloberfläche. Die Einstellung des Kristalls braucht nicht sehr genau zu sein, wenn Primärstrahlspalt und Aufnahmespalt der Ionisationskammer auf der Peripherie eines Kreises liegen. In Fig. 572 reflektiert K_1 ebenso gut wie K_2 nach J, der Winkel BAJ steht über dem gleichen Bogen wie BCJ, der Gleitwinkel $\frac{\vartheta}{2}$ ist in beiden Fällen der gleiche. Nur die Stelle des Kristalls ist verschieden, an der die Reflexion erfolgt (Braggs fokussierende Methode).

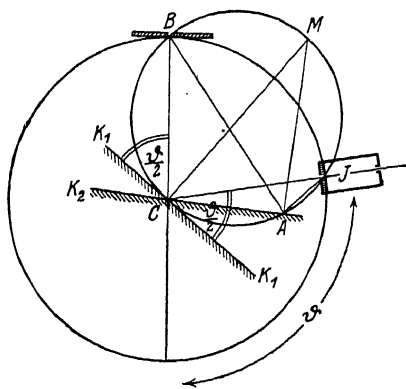



Fig. 572.
Braggs fokussierende Methode

Anmerkung. In der angegebenen Schaltung muß Punkt für Punkt abgelesen werden. Kontinuierliche Registrierung läßt sich erreichen, wenn die Schneide durch einen mit dem Kammerwiderstand vergleichbaren konstanten Widerstand geerdet wird. Innerhalb des Spannungsgefälles Kammerwand—Innenelektrode—Erde wird sich die Innenelektrode dann genau auf 150 V einstellen, wenn Kammer- und Vorschaltwiderstand genau gleich sind. Die Spannung an der Innenelektrode steigt über 150 V, wenn der Kammerwiderstand durch Strahlung kleiner als der Vorschaltwiderstand wird. Statt des Vorschaltwiderstandes kann eine zweite Kammer dienen, die wie die erste eingerichtet ist, aber ihr Röntgenlicht direkt von der Röntgenröhre erhält. Die an der eigentlichen Schneide der Meßkammer festgestellte Spannung läßt dann das Verhältnis der Leitfähigkeiten zwischen Meßkammer und Vorschaltkammer erkennen, wodurch die Messungen der Reflexionsintensität von etwaiger Inkonstanz der belichtenden Röntgenröhre unabhängig werden. Solche registrierende Schaltungen haben sich wegen der Schwierigkeit der Handhabung gegenüber der ersten genannten Schaltung nicht einbürgern können.

Fig. 573. Elektrometrisch gemessene Reflexionsintensitäten

Zur Deutung werden die Spiegelungen einer Primärstrahlwellenlänge diskutiert. Praktisch sind im Primärstrahlspektrum stets mehrere Linien vorhanden, die den Gang der Untersuchungen etwas komplizieren, aber nicht beeinträchtigen (siehe Fig. 573, $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$).

Als Röntgenröhren wählt man neuerdings die Elektronenröhren der geschilderten Konstruktionen, die aber für den vorliegenden Zweck ein Antikathodenmetall mit geeigneter charakteristischer Strahlung enthalten. Es

kommen zumeist in Frage *Rh* und *Pd*, seltener *Mo*, da ihre Strahlungen genügend durchdringend sind, um die Glaswand der Röhren zu durchsetzen (vgl. Tab. 2, S. 760).

8. Strukturdeutung mit Hilfe der BRAGGschen Methode

Vorbedingung für die BRAGGsche Methode ist ein größerer, gut ausgebildeter Kristall. Es dürfen deshalb die kristallographischen Daten als bekannt vorausgesetzt werden. Man sucht niedrig indizierte Kristallflächen als Spiegelfläche aus, so wird man im regulären System etwa (100), (110), (111) wählen.

Anmerkung. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist für die Intensität der Reflexion von großer Bedeutung. Am besten verhalten sich ebene spiegelnde Wachstumsflächen. Sind solche nicht in gewünschter Lage, so kann die Spiegelung auch an künstlich angeschliffenen und polierten Flächen geschehen. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß man genau die kristallographische Lage der gewünschten niedrig indizierten Fläche trifft. Ein kleiner Richtungsfehler setzt die Intensität sehr stark herunter.

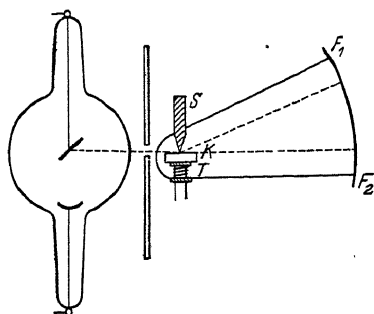



Fig. 574. SEEMANNsche Versuchsanordnung

Messen wir im obigen Beispiel an $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ die Reflexionen und bezeichnen die erste sichtbare als Reflexion erster Ordnung, so läßt sich die „Raumgruppe" an Hand der von P. NIGGLI[1]) ausgearbeiteten Tabellen aufsuchen.

9. Photographische Spektrometeraufnahmen. Versuchsanordnung

Um die mühsame Vermessung an dem BRAGGschen Goniometer zu vermeiden, sind vielfach photographische Methoden im Gebrauch (DE BROGLIE RUTHERFORD, SEEMANN, POLANYI (siehe 11. Teil), SCHIEBOLD).

An Stelle der Ionisationskammer wird dabei entweder ein Film oder eine photographische Platte aufgesetzt, wodurch alle gewünschten Reflexionen zugleich gefaßt werden. Fig. 574 zeigt die Anordnung zur Anfertigung von Präzisionsspektrogrammen nach SEEMANN[2]). Die Kristallplatte ist bereits in der Lage geschliffen, in der die Reflexionen geprüft werden sollen (siehe Fig. 574 bei *K*), und wird auf das durch eine Feder nach vorn gedrückte Tischchen *T* aufgelegt. Gegenüber dem Tischchen *T* befindet sich eine

[1]) P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1918, S. 492.

[2]) SEEMANN, Ann. Physik (4) 59, 458. 1919.

Schneide S. Infolge der geringen Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen wirkt die vor der Schneide S liegende Kristallstelle selbst wie eine schmale Spaltblende. In bestimmtem Abstand von der Schneide S ist der zylindrisch gekrümmte Filmstreifen F_1F_2 aufgestellt. Die ganze Einrichtung ist auf einem Grundbrett befestigt und schwingt um die Schneide als Achse hin und her. Dadurch trifft die von der Antikathode ausgehende Strahlung die Kristallplatte unter allen möglichen Winkeln $\frac{\vartheta}{2}$, von denen jedoch nur die der BRAGGschen Grundgleichung entsprechenden ein senkrechtes Spaltbild auf dem Film F_1F_2 entwerfen. (Da der Film zugleich mit dem Kristall und der Schneide bewegt wird, erscheint im Photogramm nicht ϑ, sondern $\frac{\vartheta}{2}$. Hat man relativ langwellige Strahlung, so muß die Kristallplatte bezüglich der Oberfläche ebenso sorgfältig ausgewählt oder vorbereitet werden, wie das in bezug auf die BRAGGsche Anordnung schon erwähnt wurde.) Die Genauigkeit der Einrichtung ist bei zirka 15 cm Halbmesser des Filmzylinders auf 1‰ zu treiben.

Fig. 575. SCHIEBOLDsche Versuchsanordnung

Die gleiche Methode kann auch benutzt werden, um nicht so sehr höchste Präzision als vielmehr größere Vollständigkeit der Reflexionen zu erreichen. In Fig. 575 ist eine Anordnung gegeben, die E. SCHIEBOLD[1]) ausbildete. Kristall und Schneide sind auf einem Zentrier- und Justiertisch angebracht. Die Platte ist so groß gewählt, daß sie außer den in der Drehebene des Goniometers liegenden Spektren auch die darüber und darunter auftreffenden fassen kann und ist ruhend und senkrecht zum Primärstrahl in verhältnismäßig geringer Entfernung von der Schneide aufgestellt. Um das Photogramm nicht zu verwirren, wird die Kristallplatte nur um einen kleinen Winkel hin und her geschwenkt.

[1]) SCHIEBOLD, Z. Physik 9, 180. 1922.

10. Geometrische Erklärung der Drehspektrogramme auf ebener Platte

Zur Indizierung der Beugungsflecken entwerfen wir auf der photographischen Platte ein Polarkoordinatensystem, bei dem die Längenmessung (z-Werte) von dem Mittelpunkt des Primärfleckens zum Mittelpunkt des Sekundärfleckens, die Winkelangabe (Winkel α) zwischen dieser Verbindungslinie und der in der Plattenebene liegenden Parallele zur Drehachse des Goniometers vorgenommen wird. Die Lage des Beugungsfleckens (in Polarkoordinaten ausgedrückt) wird bestimmt durch den Neigungswinkel der Fläche zur Drehungsachse ($\varrho =$ Winkel des Lotes der spiegelnden Netzebene zur Drehachse des Goniometertisches), außerdem durch den Abstand des Kristalls von der Platte $= p$ und schließlich durch $\frac{\vartheta}{2}$ (in der üblichen Bedeutung). Dann ist

$$\cos\frac{\vartheta}{2} = \frac{\cos\varrho}{\cos\alpha}$$

und

$$z = \frac{2p\sqrt{A-1}}{2-A},$$

wenn

$$A = \left(\frac{\cos\alpha}{\cos\varrho}\right)^2$$

gesetzt wird.

Die zweite Gleichung enthält zwei Unbekannte z und α, und solange wir nicht eine zweite Bedingung einführen, erhalten wir für $z = f(\alpha)$ eine Kurve vierten Grades, die bei kleinem ϱ in geschlossener Lemniskatenform aufgezeichnet ist, während bei großem ϱ nur die nahezu geradlinigen Kurvenstümpfe mit radialem Verlauf auf der Platte erscheinen (vgl. die punktierten Hilfslinien auf der photographischen Platte in Fig. 575). ϱ bleibt ungeändert, für Spiegelungen höherer Ordnung, die deshalb auf der betreffenden ϱ-Kurve hintereinander folgen müssen. Ist ϱ genügend groß, dann läßt sich der nahe geradlinige Radialstreifen selbst wie ein Photogramm des Apparates (Fig. 574) für die entsprechende Kristallfläche behandeln. Die ϱ-Kurven würden der Spiegelung gewöhnlichen Lichtes entsprechen. Analog verhält sich die Spiegelung des kontinuierlichen Bremsstrahlspektrums. Für „monochromatisches" Röntgenlicht gilt

$$2d\sin\frac{\vartheta}{2} = r\lambda \quad \text{und} \quad z = p\,\mathrm{tg}\,\vartheta,$$

wodurch nun auch α einen bestimmten Wert erhält. Statt der ϱ-Kurven zeigt die photographische Platte jetzt einzelne Spaltbilder.

Läßt man die Drehung des Kristalls um eine beliebige Achse erfolgen, so ist die Deutung des Photogramms schwierig, außerdem erhält man wenig

Reflexionen. Man wählt deshalb als Drehachse eine wichtige Kristallkante, die ja strukturell eine Netzgerade mit dichter Atombesetzung vorstellt. Eine Kante senkrecht zu einer Symmetrieebene wird bevorzugt, der Drehwinkel sehr eingeschränkt und so das Beugungsphotogramm übersichtlich gemacht. Zu den Lemniskaten- und radialen Reihen ergeben sich jetzt nahezu horizontale und nahezu vertikale Anordnungen, deren mäßig starke Krümmungen zur horizontalen x- und y-Achse vom Auge leicht so korrigiert werden, daß das Photogramm in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aufzufassen ist. Auf der horizontalen Achse sind dann in zu ermittelnder Einheit die h-Werte, auf der senkrechten ebenso die k-Werte für einen Beugungsflecken direkt ablesbar (vgl. die punktiert eingezeichneten, nahezu horizontalen und nahezu vertikalen Kurven auf der photographischen Platte in Fig. 575. Der Drehungswinkel wird dabei so klein bemessen, daß für die in der Kristallplatte parallel der Schneide liegende l-Richtung außer Null kein Index zu nennen ist.)

11. Röntgenographische Untersuchung von Faserstrukturen

Von Polanyi, Mark, Weissenberg und anderen wurden Drehdiagramme hergestellt, bei denen ein Kristall von 2 mm Länge und zirka 0,5 mm Dicke in ähnlicher Weise auf der Drehachse befestigt war, wie die Schneide in der Schiebold-Apparatur. Die Drehungsachse ist zugleich Achse eines mit dem photographischen Film ausgelegten Kreiszylinders. Die Längserstreckung des Kristallstäbchens entspricht dabei zweckmäßigerweise einer Kristallkante. Der Kristall liefert dann beim Drehen Beugungsstrahlen, die auf dem Film ein dem Schiebold-Photogramm ähnliches Drehspektrogramm erzeugen, dessen Geometrie aber durch die geänderte Auffangefläche modifiziert wird. Hat man Faserstrukturen zu untersuchen, bei denen eine große Zahl dünner Kristallfasern mit einer kristallographischen Vorzugsrichtung parallel aneinandergefügt ist, während in der Faserachse alle möglichen Verdrehungen vorkommen, so ergibt bereits der ruhende Kristall Drehphotogramme der geschilderten Art. Die geometrische Deutung ergibt sich aus Fig. 576. Das Präparat ist in der Mitte der Lagenkugel zu denken, es enthält eine Kristallitenschar, die mit einer bestimmten Kristallachsenrichtung in der Richtung AA' orientiert ist. Um die Achsenrichtung AA

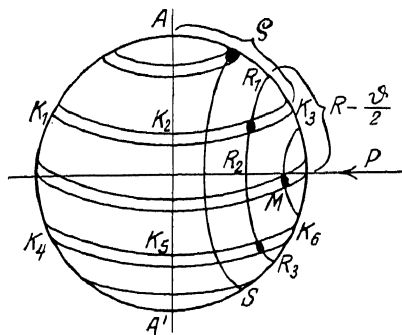



Fig. 576. Geometrische Deutung der Faserdiagramme

sollen alle Verdrehungen vorkommen. Die Lote einer Netzebene mit dem Polabstand ϱ sind auf zwei Kleinkreisen um A etwa in $K_1 K_2 K_3$ und $K_4 K_5 K_6$ anzutreffen. Bei P fällt senkrecht zu AA' der Primärstrahl ein.

Nach der Braggschen Grundgleichung ist $2d \sin\frac{\vartheta}{2} = r\lambda$, d. h. der Abstand des Lotes der herausgegriffenen Netzebenenschar muß $\left(R - \frac{\vartheta}{2}\right)$ Winkelabstand vom Primärstrahl haben, um eine Reflexion erzeugen zu können. Der Lagen- und der Reflexionsbedingung wird Genüge geleistet an dem Schnittpunkt der Kleinkreise K mit dem Kleinkreis $R_1 R_2 R_3$. Es sind vier ausgewählte Positionen, bei denen die Bedingung erfüllt ist, und es entstehen dementsprechend vier zugeordnete Beugungsstrahlen. Statt vier können zwei Punkte auftreten, z. B. in der Horizontalebene bei M oder selten in der Vertikalebene bei S. Es ist auch der Fall denkbar, daß eine relativ starke Netzebene überhaupt nicht zur Abbildung gelangt. Ist die Drehachse eine bestimmte Kristallkante und beträgt die Gitterperiode in dieser Richtung a, so ist der Winkelabstand ω eines Beugungsstrahles von der Horizontalebene gegeben durch

$$\sin \omega = \frac{h\lambda}{a}.$$

Hierin ist λ die Wellenlänge und h der auf die a-Richtung bezogene Index der spiegelnden Netzebene (Schichtlinienbeziehung).

Solche Spektrogramme bieten demnach die Möglichkeit, die Orientierung eines Kristalls oder Kristallaggregats in bezug auf eine ausgezeichnete Richtung zu bestimmen. Auf diese Weise wurden in zahlreichen Arbeiten die Vorgänge beim Kaltrecken und bei der Rekristallisation von Metallen geklärt[1]).

12. Das Röntgengoniometer von K.

Fig. 577 zeigt den Apparat in der von J. Böhm konstruierten Form[3]). Der Primärstrahl tritt durch die Röhrenblende P ein, der Kristall ist bei K aufgestellt, durch den Goniometerkopf G justier- und zentrierbar. Gonio-

[1]) Uspenski, Konobejewski, Vortr. 1920 v. d. Mosk. Lebedew-Ges. Z. Physik **16**, 215. 1923; Ettisch, Polanyi, Weissenberg, Z. Physik **7**, 181. 1921; Mark, Polanyi, Schmid, Z. Physik **12**, 58. 1922; Mark, Weissenberg, Z. Physik **14**, 328. 1923; Körber, Z. Elektrochem. **29**, 295. 1923; Wever, Mitt. a. d. Kaiser-Wilh.-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1924; Joffé, Kirpitschewa und Lewitzky, Z. Physik **22**, 286. 1924; Glocker u. Kaupp, Z. Physik **24**, 21. 1924.

[2]) K. Weissenberg, Z. Physik **23**, 229. 1924.

[3]) Böhm, Z. Physik **39**, 557. 1926.

meterkopf und Kristall werden während der Aufnahme gleichmäßig gedreht. Durch eine Blende B können alle Interferenzstrahlen abgeblendet werden,

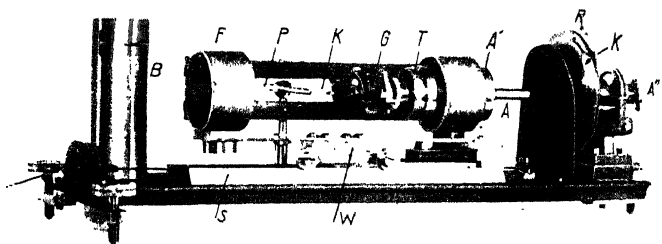



Fig. 577. Röntgengoniometer von K. Weissenberg

die nicht zu einer der genaueren Untersuchung zu unterwerfenden Schichtlinie gehören. Die Blende B ist in der Figur abgenommen, um den Kristall

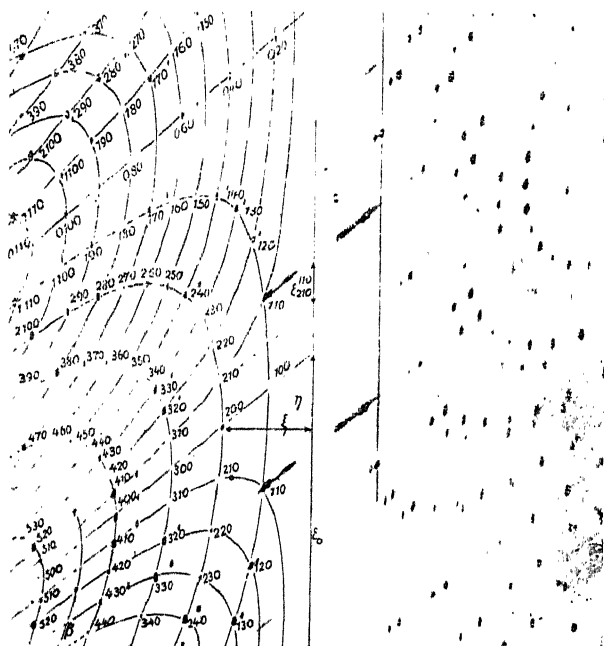



Fig. 578. Aufgerollter Film aus dem Röntgengoniometer

sichtbar zu machen. Der Filmzylinder ist auf dem Träger F festgespannt und wird mittels des Wagens W auf dem Schienenpaar S vorwärts geschoben.

Die Drehung des Kristalls vollzieht sich gleichzeitig mit der Verschiebung des Wagens W, so daß eine Drehung des Kristallträgers um 1° einer Verschiebung des Wagens um 1 mm entspricht. Fig. 578 zeigt oben den Äquator einer gewöhnlichen Drehaufnahme, darunter ist die Aufteilung des bei ruhendem Wagen entstandenen Bildes infolge der Filmverschiebung des Röntgengoniometers abgebildet. Reflexe der gleichen Schichtlinie, die den gleichen Netzebenenabstand d besitzen, erscheinen bei ruhendem Film bei verschiedenen Stellungen des Kristalls an der nämlichen Stelle des Films, bei bewegtem Wagen W werden sie entsprechend den verschiedenen Zeiten ihrer Reflexion auf einer Mantellinie des Filmzylinders auseinandergezogen. Ihre Abstände auf der Mantellinie des Films entsprechen dem zeitlichen Abstand ihrer Reflexionen und geben wegen des Synchronismus von Drehung des Kristallträgers und Verschiebung des Filmzylinders auf den Schienen S ein Maß für den Winkelabstand der reflektierenden Netzebenen.

13. Versuchsanordnung von DEBYE und SCHERRER[1])[2])

Wird ein Kristallpräparat von monochromatischem Röntgenlicht getroffen, und enthält es sehr zahlreiche Kristallite einer Kristallart in allen möglichen Orientierungen, so entstehen Beugungsstrahlen, die sich auf Kegelmänteln um den Primärstrahl gruppieren, gemäß der Gleichung

$$2\, d_{(h k l)} \sin \frac{\vartheta}{2} = r \lambda$$

wobei 2ϑ der Öffnungswinkel des Kegels, d der Abstand der Netzebenen hkl im Gitter, λ die Wellenlänge des Röntgenlichts und r die Ordnungszahl $= 1, 2, 3, 4 \ldots$ ist. Am einfachsten ist es, das kleinkristalline Präparat, zur dünnen Folie gepreßt, auf die Röhrenblende der LAUE-Apparatur aufzusetzen und wie dort eine photographische Platte dahinter aufzustellen. Die einzelnen spiegelnden Netzebenenscharen entwerfen dann Kreise um den Primärfleck.

Um den Winkelraum rings um das Präparat überblicken zu können, formten DEBYE und SCHERRER das zu untersuchende kristalline Pulver zu einem Stäbchen und legten einen Film zylinderförmig um das Stäbchen als Achse, während der Primärstrahl senkrecht zum Stäbchen auftraf. So können sämtliche Beugungsstrahlenkegel ihre Spuren auf den Film aufzeichnen (siehe Fig. 579a). Zur Auswertung kommt es auf die Form dieser

---

[1]) DEBYE u. SCHERRER, Physikal. Z. **17**, 277. 1916; Nachr. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen **1916**, 1.

[2]) Später unabhängig davon von A. W. HULL ausgebildet: Physic. Rev. [2] **10**, 661. 1917; J. Am. chem. Soc. **41**, 1168. 1919.

Kurven nicht an, man mißt demnach die außer der Intensität wichtigen $\sin\vartheta$ eines Beugungsstreifens, indem man den Film eben ausbreitet und in der Horizontallinie (siehe Fig. 579b) Bogen als Längen abliest. Gegenüber

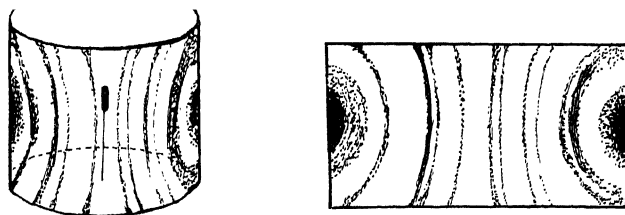



Fig. 579. Debye-Scherrer-Film
a zusammengerollt b aufgeklappt

der Durchleuchtung von Folien hat die Debyesche Anordnung außerdem den Vorteil, daß die weiche und deshalb absorbierbare Strahlung das Kristallpräparat nicht zu durchsetzen braucht, sondern an Oberflächenteilen gespiegelt werden kann. Zur Erreichung besonders scharf auszumessender Beugungsstreifen kann man das sehr feine Kristallpulver auf dünne Fasern, eventuell auf ein Haar aufstreichen. Die Einengung durch die Röhrenblende, die zur Erreichung eines in der Richtung genau definierten Primärstrahls erforderlich ist, ergibt Intensitätsverluste, die die Versuchsdauer verlängern.

Fig. 580.
Bohlinsche Versuchsanordnung

Diesen Fehler vermeidet eine von H. Bohlin[1]) angegebene Methode, bei der ein ausgedehnter Strahlenfächer (*F* Fig. 580) zur Erzeugung einer Beugungsbande bei *B* verwendet wird. *S* ist der Spalt, bei *P* ist das Kristallpulver auf die Wand der zylindrischen Kammer aufgestrichen. Der zwischen Primärstrahl und Beugungsstrahl gebildete Winkel $(2R - \vartheta)$ ist für verschieden gerichtete Primärstrahlen der gleiche, da er stets als Peripheriewinkel über dem Bogen *SB* stehen muß.

14. Auswertung der Debye-Scherrer-Photogramme

Auf dem Film erscheinen meistens die Spiegelungen mehrerer Wellenlängen, für deren zugeordnete Scharen sich die $\sin\frac{\vartheta}{2}$ wie die Wellenlängen

[1]) Ann. Physik (4), 61, 421. 1920.

verhalten. Man kann also mit Hilfe des Rechenschiebers leicht aufsuchen, ob ein Streifen als λ_1-Spiegelung aufgefaßt, einem λ_2-Streifen zugeordnet ist oder als λ_2-Spiegelung aufgefaßt, seinen zugehörigen λ_1-Streifen hat. Nachdem die Aussortierung geschehen und die $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ für jeden auf dem Film sichtbaren Beugungsstreifen einer Wellenlänge hingeschrieben sind, müssen zunächst $(h_1 h_2 h_3)$-Werte[1]) zugeordnet werden. Dazu verhilft die quadratische Form

$$\sin^2 \frac{}{} = \ldots \qquad {}_3 + 2 k_{31} h_3 h_1 .$$

Da $(h_1 h_2 h_3)$ ganzzahlig sein müssen, kann man die sechs Koeffizienten aufsuchen. Es sind dafür zwei Methoden ausgearbeitet von C. RUNGE und von A. JOHNSEN und O. TOEPLITZ[2]).

Für die niedrigst symmetrischen Systeme ist bis jetzt noch keine Strukturdeutung nach diesem Schema gegeben worden. Für höher symmetrische Systeme reduziert sich die Zahl der Koeffizienten. $\sin \frac{\vartheta}{2}$ ist für

monoklin: k
hexagonal: k
rhomboedrisch: k
rhombisch: k
quadratisch: k
regulär: k

monoklin:
hexagonal: $k_{11} = \qquad \frac{k_{11}}{2}$
rhomboedrisch: $k_{11} = k_{22} = k_{33}$; $k_{12} = k_{23} = k_{31}$;
rhombisch: $k_{12} = k_{23} = k_{31} = 0$;
quadratisch: $k_{11} = k_{22}$; $k_{12} = k_{23} = k_{31} = 0$;
regulär: $k_{11} = k_{22} = k_{33}$; $k_{12} = k_{23} = k_{31} = 0$.

Man kann dann weniger exakt oft durch Probieren zum Ziel kommen. Ein reguläres Gitter liegt vor, wenn relativ wenige starke Streifen im Film zu sehen sind, die sich außerdem wie ganze Zahlen verhalten. Je geringer die Symmetrie wird, desto zahlreicher sind die Streifensysteme des Films. Die sechs Bestimmungsstücke eines Gitters a, b, c, Winkel $(\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$, Winkel $(\mathfrak{b}, \mathfrak{c})$ und Winkel $(\mathfrak{c}, \mathfrak{a})$ lassen sich nach folgender Rechenvorschrift darstellen.

[1]) Andere Schreibung für (hkl).
[2]) Physikal. Z. 19, 46. 1918.

Es sei:

$$k = k_{11} k_{22} k_{33} - k_{11} k_{23}^2 - k_{22} k_{31}^2 - k_{33} k$$

dann ist:

$$\frac{a^2}{\lambda^2} = \frac{k_{22} k_{33} - k_{23}^2}{k}$$

$$\frac{b\,c}{\lambda^2} \cos(\mathfrak{b}, \mathfrak{c}) = \frac{k_{21} k_{31} - k_{32} k_{11}}{k}$$

$$\frac{b^2}{\lambda^2} = \frac{k_{33} k_{11} k_{31}^2}{k}$$

$$\frac{c\,a}{\lambda^2} \cos(\mathfrak{c}, \mathfrak{a}) = \frac{k_{23} k_{12} - k_{31} k_{22}}{k}$$

$$\frac{c^2}{\lambda^2} = \frac{k_{11} k_{22} - k_{12}^2}{k}$$

$$\frac{a\,b}{\lambda^2} \cos(\mathfrak{a}, \mathfrak{b}) = \frac{k_{13} k_{23} - k_{12} k_{33}}{k},$$

Die Formeln vereinfachen sich, wenn die in der Aufzählung (S. 784) angegebene Gleichheit einzelner Koeffizienten für höher symmetrische Systeme berücksichtigt wird.

Die Strukturbestimmung wird vollständig, wenn die bei der Deutung der BRAGGschen Versuchsergebnisse angegebene Berechnung der Beugungsintensitäten gelingt. Ein Unterschied gegenüber der dortigen Formel ergibt sich durch $(1 + \cos^2 \vartheta)$, das die ungünstigen Reflexionsbedingungen für Beugungsstrahlen senkrecht zum Primärstrahl berücksichtigt und den Faktor Z = Zahl der Kristallflächen, die eine Kristallform $\{h\,k\,l\}$ in der betreffenden Röntgensymmetrieklasse aufweist.

$$V_r = Z \cdot I_0 (1 + \cos^2 \vartheta) \frac{1}{r^2 H^2_{(h\,k\,l)}} \left| \sum_n A_n e^{2 i \pi r (\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2.$$

Zu beachten ist, daß zwei Reflexionen nahezu an eine Stelle des Films treffen können, eventuell sogar treffen müssen. Das letztere ist der Fall etwa in der dyakisdodekaedrischen Klasse, wo die Form $\{120\}$ genau auf $\{210\}$ fällt und wo trotzdem jede der beiden Beugungen ihren eigenen Ansatz zur Intensitätsberechnung verlangt.

Die Zahl der im DEBYE-SCHERRER-Experiment für gegebene Gitterkonstante und gegebenes λ überhaupt erhaltbaren Reflexionen ist begrenzt und in der Regel klein. Wird die Deutung durch Vielstreifigkeit des Bildes erschwert, so wird man die Antikathode auswechseln, um eine langwelligere Selektivstrahlung zu erhalten. Werden feinere Gitterdetails wegen Streifen-

armut des Films nicht erreicht, so wird man entsprechend kurzwelligere Strahlung wählen.

Da die Schätzung der Streifenintensität auf dem nicht immer gleichmäßigen Untergrunde sehr schwierig ist, liefert die Photometrierung des Films längs seiner Mittellinie erst die nötige Grundlage für die Rechnung.

15. Berechnung des Dispersitätsgrades aus dem DEBYE-SCHERRER-Photogramm[1])

Mit abnehmender Teilchengröße des untersuchten Kristallpulvers werden die Beugungsstreifen breiter, verändern aber ihren Ort auf dem Film $\left(\text{also } \sin\frac{\vartheta}{2}\right)$ nicht. Aus der Breite des Streifens zog P. SCHERRER Schlüsse auf die Korngröße von Metallkolloiden, die übereinstimmten mit denen aus dem osmotischen Druck berechneten Partikelgrößen. Voraussetzung ist, daß die Partikeln selbst Kristallgitter besitzen. Es ist dann nach P. SCHERRER die Halbwertsbreite für die Intensität des Streifens

$$2\sqrt{ln\frac{2}{\pi}}\,\frac{\lambda}{a}\,\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}$$

wobei a den Durchmesser eines Teilchens vorstellt.

Werden in der Methode von DEBYE und SCHERRER amorphe Substanzen und Flüssigkeiten statt der Kristalle in die Achse des Filmzylinders gebracht, so erhält man nur wenige verwaschene, im übrigen charakteristische Beugungse, deren Durchmesser dem mittleren Molekülabstand proportional ist[2]).

Literatur:

A. JOHNSEN, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Berlin, Springer, 1922.
R. GROSS, Fortschritte der Mineralogie 7, 65. 1922.
F. RINNE, Kristallographische Formenlehre. Leipzig, Jänecke, 1922.
P. P. EWALD, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin, Springer, 1923.
K. BECKER, Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung, Slg. Vieweg, Bd. 73, 1924
R. W. G. WYCKOFF, The Structure of Crystals, New York 1924.
W. H. und W. L. BRAGG, X-Rays and Crystal-Structure, London 1924.
M. C. NEUBURGER, Kristallbau und Röntgenstrahlen, Stuttgart 1924.
H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926.
P. P. EWALD, Der Aufbau der festen Materie und seine Erforschung durch Röntgenstrahlen, Hdb. d. Physik von GEIGER und SCHEEL, Bd. 24, Berlin 1927.

---

[1]) SCHERRER in ZSIGMONDY, Kolloidchemie, S. 397. Leipzig 1920; R. BRILL, Z. Krist. 68, 387. 1928; M. v. LAUE, Z. Krist. 64, 115. 1926.

[2]) KEESOM, Physika 2, 118. 1922; KATZ, Z. Physik 45, 97. 1927; KATZ u. SELMAN, Z. Physik 46, 392. 1928; KATZ, Z. angew. Ch. 41, 329. 1928.

R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927.

F. v. Wolff, Einführung in die Kristallstrukturlehre, Leipzig, Quelle & Meyer, 1928.

A. Schleede u. E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse, Berlin und Leipzig 1929.

A. Lindh, Röntgenspektroskopie. Akad. Verlagsges., Leipzig 1929.

F. Kirchner, Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen. Akad. Verlagsges., Leipzig 1930.

Ott, Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen. Hdb. d. Experimentalphysik von Wien und Harms, Bd. 7, Leipzig 1928.

Herzfeld, Die Gittertheorie der festen Körper, Handbuch der Experimentalphysik von Wien und Harms, Bd. 7, Leipzig 1928.

P. Niggli, Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, Hdb. d. Experimentalphysik von Wien und Harms, Bd. 7, Leipzig 1928.

Zweiundzwanzigstes Kapitel

Messungen auf dem Gebiete der Radioaktivität[1])

I. Meßtechnisches.

Meßmethoden. Die bequemste und genaueste Methode zur Intensitätsmessung radioaktiver Strahlen ist die Ionisationsmethode. Die photographische Methode, bei welcher aus der photographischen Schwärzung auf die Strahlenintensität geschlossen wird, ist nur mit gewissen Vorsichtsmaßregeln anzuwenden und bietet nur in einzelnen, selten vorkommenden Fällen Vorteile[2]). Die Szintillationsmethode, bei welcher die auf einer bestimmten Fläche eines Zinksulfidschirmes unter dem Einfluß der α-Strahlen pro Sekunde auftretenden Lichtblitze gezählt werden, ist auf diese Strahlen-

[1]) Literatur: Grundlegende Gesamtdarstellungen sind: E. Rutherford, Radioactive Substances and their Radiations, Cambridge 1913; deutsch von E. Marx, Leipzig 1913; St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1927; K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität (Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XV, Leipzig 1928). Vgl. auch einzelne Abschnitte im Handb. d. Physik, Bd. XXII—XXIV, Berlin 1926/27. Das „Lehrbuch der Radioaktivität" von G. v. Hevesy u. F. Paneth (Leipzig 1923; zweite Auflage im Erscheinen) ist besonders als Einführung in die chemische und physikochemische Seite des Gebietes geeignet. Nur die Radiochemie behandeln: F. Soddy, Chemie der Radioelemente, Leipzig, 1. Teil 1912, 2. Teil 1914 (die zweite stark veränderte Auflage des 1. Teiles, London 1915, liegt nur englisch vor); A. S. Russell, An Introduction to the Chemistry of Radioactive Substances, London 1922. Für die radioaktive Meßtechnik kommt außer den oben genannten noch in Betracht: H. Geiger u. W. Makower, Meßmethoden auf dem Gebiet der Radioaktivität, Braunschweig 1920, auch das 169. Kapitel von Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, Leipzig 1930.

[2]) W. Bothe, Z. Physik 8, 243. 1922; **13**, 106. 1923; C. D. Ellis u. W. A. Wooster, Pr. Roy. Soc. **114**, 266. 1927.

art beschränkt; sie dürfte ebenso wie die elektrischen Zählmethoden[1]) bei physikochemischen Untersuchungen kaum zur Anwendung gelangen.

Das Blattelektrometer. Bei der Ionisationsmethode wird der durch die Strahlen in einem bestimmten Raum unterhaltene Ionisationsstrom gemessen, dabei ist als Spannungsanzeiger in allen hier in Betracht kommenden Fällen das einfache Blattelektrometer ausreichend. Das häufig anzutreffende Vorurteil gegen das Blattelektrometer als exaktes Meßinstrument ist vollkommen unberechtigt; es hat vor komplizierteren Instrumenten den großen Vorteil, daß etwa eintretende Mängel leicht zu erkennen und zu beseitigen sind. Nur wo Wert gelegt wird auf besonders hohe Empfindlichkeit, Regulierbarkeit usw., wird man zu den Fadenelektrometern greifen[2]). Auch die von WILSON[3]) angegebene Modifikation des Goldblattinstrumentes läßt hohe Empfindlichkeiten erreichen. Über das Quadrantelektrometer vgl. Kap. 15. Es ist aber zu betonen, daß eine Erhöhung der Empfindlichkeit des Instrumentes meist keineswegs eine Vergrößerung der Meßgenauigkeit bedeutet.

Fig. 581.
Messung mit Blattelektrometer

Das Meßverfahren ist etwas verschieden für α-, β- und γ-Strahlen. Ein leicht herzustellendes Instrument, welches für alle drei Strahlenarten benutzt werden kann, zeigt Fig. 581; kommen nur α- oder nur β-Strahlenmessungen in Frage, so läßt sich das Instrument noch weiter sinngemäß vereinfachen (s. w. u.)[4]). Das kubische oder zylindrische Gehäuse A von etwa 10 cm Seitenlänge besteht aus etwa 3 mm dickem Bleiblech und ist zweckmäßig mit 1 mm dickem Aluminiumblech ausgelegt, um die natür-

---

[1]) H. GEIGER, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **15**, 534. 1913; H. GEIGER u. O. KLEMPERER, Z. Physik **49**, 753. 1928; H. GEIGER u. W. MÜLLER, Physikal. Z. **29**, 839. 1928.

[2]) Siehe z. B. Kataloge von GÜNTHER & TEGETMEYER (Braunschweig), EDELMANN & SOHN (München), SPINDLER & HOYER (Göttingen).

[3]) Z. Instr. **1903**, 314. Selbstanfertigung am besten nach H. SCHMIDT, Z. phys.-ch. Unterr. **1916**, 135.

[4]) Für manche Zwecke ist auch das Blattelektrometer von GÜNTHER & TEGETMEYER (Braunschweig) in Verbindung mit einer passenden Ionisierungskammer ausreichend; es hat den Vorzug, bequem transportabel zu sein.

liche Aktivität des Bleis unschädlich zu machen; nur wenn keine γ-Strahlenmessungen mit dem Instrument ausgeführt werden sollen, kann das ganze Gehäuse aus leichterem Material, z. B. starkem Weißblech oder Messing hergestellt werden. Eine Blechschale *B* mit flachen Rändern kann durch den seitlichen Schlitz *C* eingeschoben werden. Aus dem Boden *D* des Gehäuses ist ein rundes oder quadratisches Loch ausgebrochen, welches durch eine aufgekittete Aluminiumfolie *P* von 0,1 mm Dicke verschlossen ist. Der abnehmbare Deckel *E* trägt innen in der Mitte einen kurzen Stift *F* aus 4 mm starkem Messingdraht, aus welchem auch der Blatthalter *G* hergestellt ist; *F* und *G* sind isolierend verbunden durch die Schwefelkugel *H*; *L* ist das Blättchen. Die Aufladevorrichtung *J* besteht aus einem Winkel aus starkem Draht, welcher in dem Ebonitstopfen *K* drehbar ist; der obere (horizontale) Arm *M* trägt einen kleinen isolierenden Griff aus Ebonit, der untere (vertikale) am Ende einen Streifen dünnen Kupfer- oder Messingblechs *R*. Die Vorder- und Rückwand des Gehäuses haben rechteckige Ausschnitte *N*, welche durch aufgekittete Fenster aus starkem Glase verschlossen sind. Durch das hintere Fenster wird das Blättchen beleuchtet, am besten mittels eines Spiegels mit Tageslicht; künstliches Licht muß durch Vorhängen von Seidenpapier oder dgl. diffus gemacht werden, da sonst störende Beugungserscheinungen auftreten. Ferner muß eine Erwärmung des Instrumentes durch die Lampe vermieden werden. Durch das vordere Fenster wird die Stellung des Blättchens abgelesen.

Der Blatthalter *G* ist auf eine Länge von etwa 35 mm auf die Hälfte des Querschnittes eben abgefeilt und die Fläche gut poliert, um ein Anhaften des Blättchens zu verhüten. Darüber ist nochmals eine kleine Stufe *Q* angefeilt, auf welcher das Blättchen befestigt wird.

Der Isolator *H* wird am einfachsten aus geschmolzenem Schwefel hergestellt, wobei der Schwefel nicht stärker erhitzt werden darf, als gerade zum Schmelzen nötig; die Farbe muß hell goldgelb sein, sobald sie dunkler wird, verliert der erstarrte Schwefel an Isolationsvermögen. Man taucht die aufgerauhten Enden von *F* und *G* einige Male einige Millimeter tief in den geschmolzenen Schwefel, bis sie mit einer 2—3 mm dicken Schicht bedeckt sind, legt sie hierauf aneinander, wie Fig. 581 a zeigt, und verbindet sie durch rasches Auftupfen von flüssigem Schwefel. Schließlich gibt man dem Ganzen durch tropfenweises Aufbringen von Schwefel eine gleichmäßige Form; Bildung von Hohlräumen ist zu vermeiden. Seine volle Isolationsfähigkeit erreicht der Schwefel erst mehrere Stunden nach dem Erkalten; die Oberfläche wird dann noch durch Abkratzen mit dem Messer gereinigt. Vor direktem Sonnenlicht ist der Isolator zu schützen.

Gasdichte Isolierkörper, z. B. für Emanationselektrometer (s. w. u.) können aus einer erstarrten gesättigten Lösung von Paraffin in geschmolzenem Schwefel hergestellt werden.

Bernstein ist als Isoliermaterial ungefähr dem Schwefel gleichwertig, aber schwerer zu bearbeiten.

Das Blättchen L, 3—4 cm lang, 2—4 mm breit, kann für die meisten Zwecke aus unechtem Blattgold, besser allerdings aus echtem Blattgold bestehen. Das unechte Blattgold (Tombak) schneidet man zwischen zwei Stücken glatten Papiers, am besten eignet sich das mit Talkum eingeriebene Papier, aus welchem die Büchelchen bestehen, in denen das Blattgold käuflich ist. Am unteren Ende des Blättchens befestigt man mit einer winzigen Spur Syndetikon ein wenige Millimeter langes, 0,02—0,04 mm dickes Platindrähtchen; dieses erleichtert einerseits die Ablesung und setzt andererseits die Empfindlichkeit des Systems auf ein bequemes Maß herab. Quarz- oder Glasfäden sind nicht zu empfehlen, da sie wegen ihres Isolationsvermögens leicht Unregelmäßigkeiten im Gang des Blättchens verursachen. Das Anbringen des Ablesedrähtchens geschieht am sichersten, wenn man das Blättchen auf glattem, weißem Papier ausbreitet, das Drähtchen mit dem äußeren Ende in den Klebstoff taucht und vorsichtig und sicher auf das Ende des Blättchens legt. Hierauf reibt man den Blatthalter bei Q mit einer dünnen Schicht Klebstoff (nicht Schellack) ein und nimmt durch leichtes Aufdrücken das andere Ende des Blättchens damit auf; dabei ist sehr darauf zu achten, daß Blättchen und Halter genau parallel und nicht gegeneinander verdreht sind. Ist das Blättchen frisch eingesetzt, so überzeugt man sich vor allem, ob es gleichmäßig durch das Gesichtsfeld des Ablesemikroskops läuft; kleine Sprünge im Gang des Blättchens, wie sie bei unechtem Blattgold häufig vorkommen, schaden im allgemeinen nicht, wenn sie immer an der gleichen Stelle und nicht gerade an den Enden des Ablesebereiches auftreten.

Noch häufiger und unangenehmer machen sich solche Sprünge bemerkbar bei Aluminiumblättchen; solche sind außerdem an sich so unempfindlich, daß die Anbringung eines Ablesedrähtchens nicht ratsam ist; abgelesen wird daher die eine Kante des Blättchens. Aluminiumfolie von 1 μ Dicke läßt sich ohne weiteres mit der Schere schneiden.

Die meiste Geschicklichkeit erfordert das Einsetzen eines echten Goldblattes. Man nimmt das Blattgold zwischen zwei Blättchen getalkten Papiers aus dem Büschelchen heraus, legt es mit dem Papier auf eine Unterlage von dickem Fließpapier und schneidet mit dem Rasiermesser in einem Zuge[1]). Das Anbringen des Ablesedrähtchens sowie das Ankleben an den

[1]) Über andere Verfahren vgl. E. v. ANGERER, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Braunschweig 1924.

Halter erfolgt wie beim unechten Blatt, erfordert aber einige Geduld und Vermeiden von Luftbewegungen, wie sie schon durch unvorsichtiges Atmen entstehen können. Die Mühe belohnt sich durch außerordentliche Konstanz des Instrumentes.

Auch abgeätzte Wollastondrähte von 2 μ Dicke können an Stelle des Blättchens gut benutzt werden und zeichnen sich durch sehr gleichmäßigen Gang aus.

Das Ablesemikroskop. Zum Ablesen dient ein Mikroskop von entsprechend großer Objektweite, großem Gesichtsfeld und etwa zehnfacher Vergrößerung; die Hauptvergrößerung liegt im Okular. Man nimmt z. B. ein Objektiv von 7 cm und ein Okular von 1,5 cm Brennweite. Auf Lichtstärke kommt es nicht an, man kann daher zur Erreichung einer gleichmäßigen Bildschärfe das Objektiv stark abblenden (etwa auf 5 mm). In der Brennebene ist die Okularskala angebracht, welche zweckmäßig 100 Skalenteile im Gesichtsfelde hat[1]).

Das Aufladen des Elektrometers. Das äußere Gehäuse des Elektrometers ist stets an Erde zu legen (Wasser-, Gasleitung). Das Blattsystem wird auf 300—400 Volt aufgeladen. Als „Spannungsquelle" dient am einfachsten ein Stück roten Gummischlauchs, welches an Wolle, am Kopfhaar oder dgl. gerieben wird; versagt es (wie z. B. bei feuchtem Wetter), so zieht man es durch eine Flamme oder kratzt es mit dem Messer ab. Das Aufladen geschieht, indem man den Blechstreifen R mit dem Blatthalter G in Kontakt bringt und M mit dem geriebenen Gummi streicht, bis das Blättchen genügend weit gespreizt ist. Sodann wird die Aufladevorrichtung so gedreht, daß sie mit dem Gehäuse Kontakt hat.

Eine Hochspannungsbatterie zum Aufladen kann man sich verhältnismäßig billig (wenn auch nur beschränkt haltbar) aus Anodenbatterien zusammenstellen.

Wo Wechselspannung und ein kleiner Transformator zur Verfügung stehen, kann man sich leicht nach dem Schema der Fig. 582 eine kleine Hochspannungsanlage einrichten, welche jede gewünschte Aufladespannung zuverlässig liefert. R ist ein als Spannungsteiler dienender Schiebewiderstand, mittels dessen die Primärspannung einzustellen ist; T ist der Transformator, in dessen Sekundärkreis ein Glühventil V und ein Kondensator C liegt. Als Glühventil kann eine Radioröhre dienen (am besten mit oben herausgeführter Anodenzuleitung); das Gitter ist dann mit der Anode zu verbinden. Als

[1]) Derartige Mikroskope sind im Handel schwer erhältlich; auf Bestellung werden sie angefertigt von Schmidt & Haensch, Berlin, sowie von A. Jackenkroll, Berlin O 33.

Kondensator genügt ein Papierkondensator von 0,1 bis 1 Mikrofarad und 1000 bis 2000 Volt Prüfspannung. Die Gleichspannung wird von der am Ventil liegenden Kondensatorbelegung abgenommen, während die andere Belegung geerdet ist. In die Hochspannungsleitung wird zweckmäßig ein Wasserwiderstand *W* als Schutz gelegt.

Allgemeines über elektroskopische Messungen. Man mißt die Abfallgeschwindigkeit des Blättchens, indem man mit der Stoppuhr die Zeit bestimmt, welche es braucht, um einen bestimmten Teil der Okularskala, z. B. die mittlere Hälfte, zu durchlaufen. Das Ablesemikroskop muß hierbei parallaxenfrei eingestellt sein, und zwar so, daß das Bild des Drähtchens über den einen Rand der Okularskala hinwegstreicht, jedoch soll der Faden nicht parallel zu den Teilstrichen laufen; man kann dann sehr scharf den Zeitpunkt erfassen, wo eine Ecke des betreffenden Teilstriches unter dem Fadenbild verschwindet (Fig. 583). Es ist sehr vorteilhaft, nach Möglichkeit stets denselben Ablese-

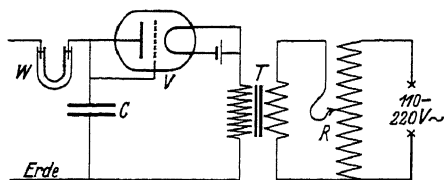



Fig. 582.
Aufladen mit Hochspannungsanlage

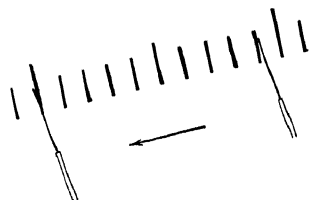



Fig. 538. Skala und Goldblatt

bereich einzuhalten; abgesehen davon, daß das Blättchen nie vollkommen gleichförmig über die Skala läuft, werden auf diese Weise auch Irrtümer beim Ablesen mit Sicherheit vermieden. Das Resultat der Ablesung drückt man aus in „Skalenteilen pro Minute". Hiervon ist stets abzuziehen der natürliche Abfall („natürliche Zerstreuung" *NZ*), welchen das Instrument bei Abwesenheit der zu messenden Strahlen zeigt, und welcher in der gleichen Weise ermittelt wird, am besten zu Beginn und am Schluß jeder Messung. Die *NZ* soll bei den oben angegebenen Verhältnissen nicht mehr als einen halben bis höchstens einen Skt./min. ausmachen. Beträgt die zu messende Strahlenintensität weniger als die *NZ*, so werden die Messungen unsicher; andererseits wird bei zu großer Ablaufgeschwindigkeit die Messung der Ablaufzeit ungenau; ferner tritt dann, besonders bei α-Strahlenmessungen, leicht „Sättigungsmangel" ein, d. h. die Ionisation wird so stark, daß ein merklicher Bruchteil der erzeugten Ionen der Rekombination unterliegt, ehe er an die Elektroden gelangt; die Folge ist, daß die Ablaufgeschwindig-

keit nicht mehr proportional der Strahlenintensität ist[1]). Daher empfiehlt es sich, die Messung so einzurichten, daß die Ablesezeit nicht unter eine Minute sinkt. Bei genauen Messungen ist es ratsam, das Instrument „einlaufen" zu lassen, indem man es $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde vor Beginn der Messung auflädt; die NZ ist nämlich im Anfang etwas unregelmäßig, zumeist nimmt sie allmählich ab.

Unter den angegebenen Bedingungen ist das Verhältnis zweier Strahlenintensitäten einfach gleich dem Verhältnis der für NZ korrigierten Skt./min. Je näher dies Verhältnis 1 ist, um so genauer ist die Messung, da konstante Fehler (infolge Sättigungsmangel und dgl.) sich um so eher aus dem Resultat herausheben.

Die Ionisationswirkungen der α-, β- und γ-Strahlen verhalten sich etwa wie 10000:100:1; daher sind im allgemeinen bei α-Strahlenmessungen die etwa vorhandenen β- und γ-Strahlen belanglos, ebenso bei β-Strahlenmessungen etwaige γ-Strahlen.

In Räumen, wo Elektroskope aufgestellt sind, ist das Arbeiten mit stark emanierenden Substanzen (offenen Ra- und MsTh-Präparaten) unbedingt zu vermeiden, da sonst die NZ sehr große und unregelmäßige Beträge annehmen kann und das Instrument sehr bald infolge „radioaktiver Infektion" völlig unbrauchbar wird. Ist durch ein Mißgeschick Emanation in den Meßraum gelangt, was man sogleich an der Zunahme der NZ erkennt, so ist das Zimmer sofort ausgiebig zu lüften.

Kalibrierung der Skala. Hat man sehr kurzlebige Substanzen zu messen, so entsteht die Unbequemlichkeit, daß schon während einer Ablaufbeobachtung die Aktivität des Präparates sich merklich ändert; man muß daher während der Ablaufzeit mehrmals ablesen. Um die verschiedenen Teilbereiche der Skala aufeinander beziehen zu können, „kalibriert" man die Skala, indem man das Instrument (etwa mittels eines Uranoxydpräparates) ablaufen läßt und für möglichst viele Teilstriche die Durchgangszeiten notiert, bzw. durch einen Gehilfen notieren läßt. Durch eine Kurve stellt man sich danach die Empfindlichkeit des Instrumentes in Abhängigkeit von der beobachteten Stelle der Skala dar. Mit dem zu messenden Präparat bestimmt man ebenso die Ablaufgeschwindigkeit in kleineren Skalenintervallen und dividiert diese durch die Empfindlichkeit für die betreffende Stelle der Skala; so erhält man Werte für die augenblickliche Aktivität, welche von dem benutzten Skalenbereich unabhängig sind.

α-Strahlen-Messungen. Die Substanz wird mittels des Schiebers B (Fig. 581) in das Innere des Elektrometers gebracht; zweckmäßig legt man den Schieber

[1]) Hierin liegt auch der Grund, warum die Lichtleitung (220 Volt) als Spannungsquelle im allgemeinen nicht voll ausreicht.

mit Metallfolie aus, welche ausgewechselt werden kann, wenn sie mit aktiven Substanzen verunreinigt ist. Die zu vergleichenden Präparate sind am besten von gleicher Oberflächengröße; näherungsweise kann man für nicht zu große Flächen auch die Ionisationswirkung proportional der Fläche annehmen. Die Hauptfehlerquelle bei α-Strahlenmessungen liegt in der Absorption der Strahlen in der aktiven Substanz selbst. Am einfachsten sind Messungen an „unendlich dünnen" Schichten aktiven Materials, z. B. aktiven Niederschlägen. Läßt sich die Schichtdicke nicht mit Sicherheit unter 1 μ herabdrücken, so ist es vorzuziehen, in „dicker Schicht", d. h. mit Schichtdicken von der Größenordnung 1 mm zu messen; sorgt man dann nämlich dafür, daß die zu vergleichenden Präparate gleiche chemische und physikalische Beschaffenheit haben, so fällt der Einfluß der Selbstabsorption aus dem Resultat heraus, da nur die oberste Schicht strahlt. Nur wenn die zu vergleichenden Präparate auch β-Strahlen aussenden, ist auf wenigstens ungefähr gleiches Gewicht pro Quadratzentimeter zu achten, damit der Einfluß der β-Strahlen herausfällt. Pulverförmige Präparate, Salze usw. bringt man für die Messung in flache Tellerchen und drückt die Oberfläche eben. Das Tellerchen muß so hoch gefüllt werden, daß sein Rand keine abschirmende Wirkung auf die schräg austretenden Strahlen ausüben kann.

Ein Präparat auf isolierender Unterlage zeigt leicht Ladungsanhäufungen, welche die Messung fälschen können. Daher überdeckt man solche Präparate mit einem feinen, aber weitmaschigen Drahtnetz, welches das Gehäuse des Elektrometers berührt. Natürlich muß mit dem Vergleichspräparat ebenso verfahren werden.

Niemals dürfen Präparate längere Zeit im Instrument belassen werden, als zur Messung erforderlich. Emanierende Präparate (wie Ra und Th X) bringt man besser nicht in das Instrument, sondern legt sie unter dasselbe, nachdem man das Aluminiumfenster *P* durch eine α-strahlendurchlässige Folie (s. w. u.) ersetzt hat.

Die Meßgenauigkeit ist bei α-Strahlenmessungen am kleinsten, der Fehler kann leicht drei Prozent betragen.

Für absolute α-Strahlenmessungen dient als Normalsubstanz schwarzes Uranoxyd in dicker Schicht; 1 cm^2 desselben gibt einen Strom von $1{,}73 \cdot 10^{-3}$ elektrostatischen Einheiten.

β-Strahlen-Messungen. Der Schieber wird herausgezogen und das Präparat unter das Aluminiumfenster *P* gebracht; dieses hat den Zweck, etwaige α-Strahlen zu absorbieren. Die Absorption der β-Strahlen ist weit geringer als die der α-Strahlen, so daß noch aus Tiefen von mehreren Millimetern β-

Strahlen das Präparat verlassen können; es ist daher, völlige Gleichartigkeit der zu vergleichenden Präparate vorausgesetzt, stets auf gleiche Schichtdicke zu achten. Bei dünnen Schichten muß außerdem die Unterlage bei beiden Präparaten die gleiche sein, da die β-Strahlen durch verschiedene Substanzen in verschieden starkem Maße reflektiert werden. Die relative Meßgenauigkeit kann für β-Strahlen auf 1—2 % gebracht werden, wenn es sich um Präparate gleicher Zusammensetzung handelt. Beim Vergleich physikalisch oder chemisch verschiedenartiger Präparate wählt man die Schichtdicken so, daß das Gewicht pro Quadratzentimeter für beide Präparate das gleiche ist.

γ-Strahlen-Messungen. Um den Eintritt von β-Strahlen in das Elektrometer völlig zu unterbinden, wird es auf eine mindestens 3 mm dicke Bleiplatte gestellt. Das zu messende Präparat (Ra, MsTh oder RaTh) wird am besten in eine kleine Rinne aus dünnem Aluminiumblech gelegt, welche seitlich in geeigneter Entfernung vom Instrument angebracht ist. Während der Messung müssen alle in der näheren Umgebung der Meßanordnung befindlichen Gegenstände ihre Lage behalten (wegen der an ihnen erregten Streustrahlung); größere Metallmassen sind am besten vorher zu entfernen. Als Normalpräparat dient ein Radiumpräparat von bekanntem Gehalt; Eichungen von Normalpräparaten führt die Physikalisch-Technische Reichsanstalt aus. Ra- und MsTh-Präparate müssen zur Zeit der Messung mindestens seit vier Wochen luftdicht eingeschlossen sein, sonst sind Korrektionen für den „Anstieg“ der Radiumemanation anzubringen. Ebenso müssen RaTh-Präparate mindestens vier Wochen alt sein, um im Gleichgewicht mit ThX zu sein (vgl. II). Luftdichter Abschluß der Präparate ist schon deshalb erforderlich, damit keine Emanation in den Meßraum gelangen kann.

γ-Strahlenmessungen lassen sich bei günstiger Form des Präparates auf ein halbes Prozent genau ausführen. 0,1 mg Ra läßt sich noch gut messen.

Folien und Absorptionsmaterialien. Echtes Blattgold (in Drogen- und Farbengeschäften zu haben) hat gewöhnlich eine Dicke von $7—8 \cdot 10^{-6}$ cm; dickere Goldfolien sind schwer herzustellen und kaum im Handel. Von unechtem Blattgold unterscheidet man das echte leicht an der tiefgrünen Farbe, welche es in der Durchsicht zeigt. Unechtes Blattgold (Tombak) ist nur in wesentlich größeren Dicken erhältlich. Aluminiumfolien sind in jeder Dicke bis herunter zu etwa 10^{-4} cm herstellbar[1]). Sehr gleichmäßige und dünne Schichten liefert Glimmer; kleine Flächen lassen sich bis zu $1—2 \cdot 10^{-4}$ cm herab spalten; von 10^{-3} cm Dicke ab sind beliebig große

[1]) Zu beziehen von Wolf Netter, Berlin. Dünnste Al-Folie (etwa $7 \cdot 10^{-5}$ cm) als „Blattsilber“ in Farbengeschäften.

Flächen herstellbar. Das Spalten größerer Flächen geschieht am besten in einer großen Schale unter Wasser mit Hilfe zweier Stecknadeln.

Die Dicke von Folien bestimmt man am genauesten durch Auswägen: ein rechteckiges Stück wird gewogen und der Fläche nach ausgemessen; das Gewicht eines Quadratzentimeters in Gramm dividiert durch die Dichte gibt die Dicke der Folie in Zentimetern. Häufig wird als Dickenmaß das „Luftäquivalent" angegeben, d. i. die Strecke, um welche die Folie die Reichweite von senkrecht durch sie hindurchgehenden α-Strahlen verkürzt. Das kleinste Luftäquivalent hat echtes Blattgold, nämlich etwa $^1/_3$ mm; Aluminium von 10^{-4} cm Dicke hat 1,5 mm Luftäquivalent, Glimmer von $5,2 \cdot 10^{-4}$ cm Dicke (1,5 mg pro Quadratzentimeter) hat ein Luftäquivalent von 1 cm. Über die direkte Bestimmung des Luftäquivalents vgl. MARSDEN und RICHARDSON[1]).

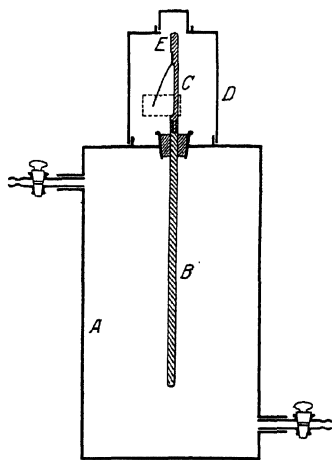



Fig. 584. Emanationselektrometer

Wie man aus diesen Angaben ersieht, ist es schwer, ein α-Strahlenpräparat über größere Flächen so abzudecken, daß die α-Strahlen nicht merklich absorbiert werden. Will man dagegen α-Strahlen völlig abblenden, β-Strahlen aber durchlassen, so benutzt man Aluminiumfolie von mindestens $6 \cdot 10^{-3}$ cm. Durch Anwendung entsprechend dünnerer Folien kann man es erreichen, daß aus einem Gemisch verschiedener α-Strahlen die langsameren absorbiert, die schnelleren aber wenigstens zum Teil durchgelassen werden. Um auch β-Strahlen sicher zu absorbieren, sind Bleischichten von etwa 1 mm erforderlich. γ-Strahlen von Ra und MsTh werden erst durch etwa 1,5 cm Blei auf die Hälfte reduziert.

Emanationsmessungen. Während sich größere Emanationsmengen ebenso wie starke Radiumpräparate mit γ-Strahlen messen lassen, werden kleine Mengen Radium und Radiumemanation (Größenordnung 10^{-6} mg Ra und darunter) im Emanationselektrometer gemessen (Fig. 584). *A* ist ein luftdichter Metallzylinder von 1—3 l Inhalt mit zwei eingekitteten Hähnen. Durch den Deckel ist der Zerstreuungsstab *B* isoliert hindurchgeführt; dieser besteht aus 5—6 mm dickem Messingdraht und trägt oben das Goldblattsystem *C*. Dieses ist geschützt durch den Kasten *D*; zwei Fenster dienen zum Beobachten des Blättchens, ein

[1]) Phil. Mag. 25, 184. 1913.

oberes, mit einer Kappe verschließbares Loch *E* zum Aufladen. Die Messung geht in der Weise vor sich, daß man *A* durch den einen Hahn mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und die Emanation durch den anderen Hahn eintreten läßt. Radiumlösungen, Quellwässer u. dgl. werden zum Zwecke der Messung in eine möglichst kleine Waschflasche gebracht, durch welche ein langsamer Luftstrom in das evakuierte Instrument gesaugt wird; vor das Instrument ist ein kleines Chlorcalciumrohr zu schalten. Nachdem sich in *A* Atmosphärendruck eingestellt hat, wird auch der zweite Hahn geschlossen. Die innere Elektrode legt man bei *E* an eine Hochspannungsquelle von 3—400 Volt (s. oben) und läßt sie $3^1/_2$ Stunden lang aufgeladen; in dieser Zeit setzt sich die Emanation mit dem „kurzlebigen Niederschlag" (Ra A + B + C) ins Gleichgewicht. Dann werden einige Ablesungen gemacht und nach beendigter Messung die Emanation wieder vollständig aus dem Instrument herausgepumpt.

Als Vergleichspräparate dienen am einfachsten Radiumnormallösungen. Für viele Zwecke ausreichende Normallösungen erhält man, indem man eine abgewogene Menge (ca. 20 mg) Pechblende von bekanntem Urangehalt auflöst; den Radiumgehalt der Lösung findet man dann mittels der „BOLTWOODschen Konstanten", welche das Gewichtsverhältnis von Ra : U in Mineralien an ursprünglicher Lagerstätte zu $3{,}33 \cdot 10^{-7}$ gibt. Fertige, geeichte Radiumnormallösungen von der Größenordnung 10^{-6} mg Ra können in bequemer Form auch von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bezogen werden. Die Meßgenauigkeit läßt sich mit besonderen Vorsichtsmaßregeln[1]) auf 1 % bringen.

Auch andere radioaktive Gase, wie ThEm und die Hydride der Radioelemente[2]), können im Emanationselektrometer gemessen werden.

II. Mengenberechnung

Allgemeines über die Mengenbezeichnung und -berechnung von Radioelementen. Bei Radioelementen, welche in wägbaren Mengen schwer oder gar nicht zugänglich sind, ist es nicht üblich, die Menge nach dem absoluten Gewicht anzugeben, vielmehr benutzt man als Maß die Aktivität. Da in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nur Vergleichsmessungen zwischen zwei Präparaten auszuführen sind, benutzt man meist als relatives Maß für die Aktivität die Anzahl der Skalenteile, welche das benutzte Instrument unter

[1]) Vgl. P. LUDEWIG u. E. LORENSER, Z. Physik 13, 284. 1923; W. BOTHE, ebenda 16, 266. 1923; 46, 896. 1928.

[2]) F. PANETH, Z. Elektrochem. 24, 298. 1918; Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1704. 1918.

der Wirkung des Präparats in der Minute durchläuft, oder man bezieht die Aktivität auf diejenige eines Normalpräparats von schwarzem Uranoxyd U_3O_8 als Einheit; letzteres empfiehlt sich, wenn die eigentlich zu vergleichenden Messungen eine längere Zeit auseinanderliegen, so daß mit der Möglichkeit von Änderungen in der Empfindlichkeit des Instrumentes zu rechnen ist. Sollen aber absolute Mengenangaben gemacht werden, so gibt man dasjenige Gewicht einer gewissen Normalsubstanz (meist Ra) an, welches die gleiche Aktivität besitzt, mit dem Versuchspräparat „äquivalent" ist; man spricht in demselben Sinne auch von „Gleichgewichtsmengen", wenn Versuchspräparat und Normalsubstanz derselben Zerfallsreihe angehören. „Gleiche Aktivität" bedeutet hierbei: gleiche Zahl pro Sekunde zerfallender Atome. Es ist wohl zu beachten, daß ein α-strahlendes Präparat im Elektrometer eine hundertmal größere Ionisationswirkung haben kann als ein „gleichaktives" β-Strahlenpräparat. Ferner ist leicht einzusehen, daß von zwei verschiedenartigen Präparaten gleicher Aktivität dasjenige das kleinere absolute Gewicht hat, welches schneller zerfällt. So ist z. B. 1 mg Ra eine leicht wägbare Menge, dagegen die mit 1 mg Ra im Gleichgewicht befindliche Menge RaC unsichtbar.

Die zeitliche Veränderlichkeit der Aktivität bringt es sehr oft mit sich, daß man aus der gemessenen Aktivität auf diejenige schließen muß, welche zu einem andern, vor oder hinter der Messung liegenden Zeitpunkt bestanden hat. Dies ist stets möglich, wenn man die Zerfallskonstanten der beteiligten Elemente kennt. Die einfachsten und wichtigsten derartigen Fälle sollen einzeln besprochen werden.

Freier Abfall. Die Aktivität eines von seinem Mutterelement abgetrennten Radioelements fällt nach dem Exponentialgesetz ab. Ist a_0 die direkt gemessene Aktivität (Fig. 585), so ist zu einer Zeit t nach der Messung die Aktivität:

$$a = a_0\, e^{-\lambda t},$$

wo λ die „Zerfallskonstante" des Elementes ist. Für einen Zeitpunkt vor der Messung ist die Zeit negativ zu rechnen. Das Zeitintervall, innerhalb dessen die Aktivität auf die Hälfte ihres Anfangswertes „abklingt", heißt die „Halbwertzeit" T; sie stellt ein oft bequemeres Maß der Zerfallsgeschwindigkeit dar als die Zerfallskonstante und hängt mit dieser zusammen durch die Gleichung:

$$T = \frac{0{,}6931}{\lambda}.$$

Tabellen der radioaktiven Elemente, welche auch die Zerfallskonstanten sowie Art und Eigenschaften der charakteristischen Strahlungen enthalten, finden sich in allen Spezialwerken, auch im „KOHLRAUSCH".

Bei häufigeren Messungen an isolierten Radioelementen ist ein graphisches Extrapolationsverfahren mit Vorteil anzuwenden. Man zeichnet sich die „Abfallskurve“ k (Fig. 585) der betreffenden Substanz auf Koordinatenpapier; den Meßpunkt trägt man auf einem zweiten Blatt transparenten Koordinatenpapiers[1]) in beliebigem Ordinatenmaßstab, aber im gleichen Abszissenmaßstab wie die Abfallskurve ein, legt dieses so auf die Kurve, daß die Abszissenachsen x und x' zusammenfallen und verschiebt längs der Abszissenachsen solange, bis der Meßpunkt A_1 auf die Kurve fällt[2]); die Menge a zu irgendeinem Zeitpunkt t vor oder nach der Messung läßt sich dann an Hand der Kurve k unmittelbar am Ordinatenmaßstab des Trans-

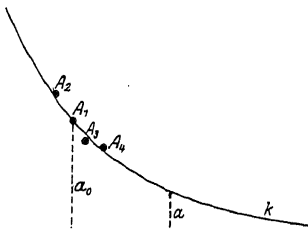



Fig. 585.
Zeitlicher Abfall der Aktivität

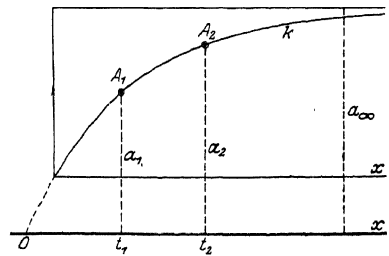



Fig. 586.
Graphische Anstieg-Extrapolation

parentblattes ablesen. Liegen mehrere Meßpunkte (A_1—A_4) vor, so läßt man diese möglichst gut von der Kurve aufnehmen; die Meßgenauigkeit sich auf diese Weise wesentlich erhöhen.

Anstieg aus einer langlebigen Muttersubstanz (Beispiel: RaEm aus Ra). (Fig. 586). Ist ein Element sehr kurzlebig verglichen mit seinem Mutterelement, so bildet sich aus dem isolierten Mutterelement das Tochterelement nach der Gleichung:

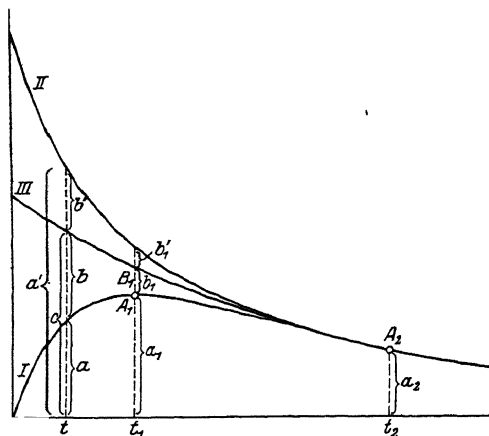
wo γ die Zerfallskonstante des Tochterelementes, a_∞ die „Gleichgewichtsmenge“ ist. Die Zeit t ist zu rechnen von dem Augenblick an, wo das Mutterelement frei vom Tochterelement war. Ist dieser Zeitpunkt nicht genau

[1]) Zu beziehen von SCHLEICHER & SCHÜLL, sowie GEBR. WICHMANN, Berlin.

[2]) In Fig. 585 und 586 ist alles, was sich auf das Transparentblatt bezieht, stark, was sich auf das Normalkurvenblatt bezieht, schwach eingetragen.

bekannt, so sind mindestens zwei Meßpunkte A_1 und A_2 (Fig. 586) erforderlich, um die „Anstiegkurve“ k festzulegen. In diesem Falle gilt

$$a_\infty = \frac{}{1 - e^{-\lambda(t_2 - t_1)}} \cdot$$

Eine sichere Extrapolation ist nur möglich, wenn die Meßpunkte um eine Zeitspanne von der Größenordnung der Halbwertzeit auseinanderliegen.

g. 587. Folge von zwei Zerfallsvorgängen

Graphische Extrapolation ist auch hier wie im vorigen Falle sehr vorteilhaft, besonders wenn mehr als zwei Meßpunkte vorliegen. Man legt das Transparentblatt mit den Meßpunkten so auf die Anstiegskurve k, daß diese durch die Meßpunkte geht, und die Abszissenachsen parallel sind (sie fallen in diesem Falle nicht notwendig zusammen). Den Ordinatenmaßstab wählt man zweckmäßig so, daß die Neigung der Kurve an der betreffenden Stelle nicht zu groß und nicht zu klein ist, im übrigen aber beliebig; die Abszissen (Zeiten) sind im gleichen Maßstab aufzutragen wie in der Normalkurve. Derartige Extrapolationen dienen insbesondere oft zur Ermittlung des voraussichtlichen Gleichgewichtswertes a_∞.

Allgemeine Regel: Je schneller ein Element im abgetrennten Zustande zerfällt, um so schneller bildet es sich aus seiner Muttersubstanz wieder nach.

Fall zweier konsekutiver Elemente mit vergleichbaren Zerfallsgeschwindigkeiten (Fig. 587). (Beispiel: ThC aus ThB.) Wir beschränken uns auf den praktisch weitaus wichtigeren Fall, daß das Mutterelement das langlebigere ist. Ist zunächst wieder zur Zeit 0 das Mutterelement allein vorhanden, so ist zur Zeit t die Menge a des Tochterelementes:

wo c_0 eine Konstante, λ die Zerfallskonstante des Mutterelementes, λ' die des Tochterelementes ist (Fig. 587, Kurve I). Bald nachdem das Maximum überschritten ist, fällt die Tochtersubstanz praktisch mit der

Halbwertzeit der Muttersubstanz ab; das Mengenverhältnis beider ist dann konstant („laufendes Gleichgewicht"). Die Kurve *I* gilt (mit anderem Anfangspunkt) auch für alle Fälle, wo zu Anfang zwar schon Tochtersubstanz vorhanden ist, aber in geringerem als dem Gleichgewichtsbetrage. Ist dagegen anfänglich mehr Tochtersubstanz vorhanden, als dem Gleichgewicht entspricht, so hat die Aktivitätskurve der Tochtersubstanz die Gestalt der Kurve *II*, ihre Gleichung ist von der Form:

$$a' = c_0\, e^{-\lambda t} + c_0'\, e^{-\lambda' t},$$

wo c_0 und c_0' beide positive Konstante sind. Kurve *III* stellt den Grenzfall dar, daß beide Elemente von Anfang an im laufenden Gleichgewicht miteinander sind, also beide mit der Zerfallskonstante λ der Muttersubstanz exponentiell abklingen.

Die zu irgendeiner Zeit vorhandene Menge der Tochtersubstanz drückt man häufig aus in Prozenten der Gleichgewichtsmenge der gleichzeitig vorhandenen Muttersubstanz, in Fig. 587 also $100a/c$ bzw. $100a'/c$. Um die zu einer beliebigen Zeit t vorhandene Menge a bestimmen zu können, sind wieder mindestens zwei Messungen $a_1 a_2$ zu verschiedenen Zeitpunkten $t_1 t_2$ erforderlich. Da die Berechnung im allgemeinen Falle recht umständlich ist, macht man womöglich die zweite Messung zu einem so späten Zeitpunkt t_2, daß das laufende Gleichgewicht schon praktisch eingetreten ist (Punkt A_2). Man kann dann mittels der Abfallskurve der Muttersubstanz (*III*) den Punkt B_1 graphisch oder rechnerisch rückwärts extrapolieren und die Differenz $A_1 B_1 = b_1$ bestimmen; da die Differenz der beiden Kurven *III* und *I* die reine Abfallskurve der Tochtersubstanz darstellt, kann man diese Differenz b für den Zeitpunkt t wieder ermitteln; subtrahiert man sie von der Gleichgewichtsmenge c, so erhält man die tatsächlich vorhanden gewesene Menge a. Im Falle der Kurve *II* ermittelt man entsprechend die Differenzen b_1' und b' und bildet $a' = c + b'$.

Beispiel. Ein ThB + C-Präparat gab im α-Elektroskop zur Zeit $t_1 = 1^h$: $a_1 = 17{,}0$ Skt./min, zur Zeit $t_2 = 7^h$: $a_2 = 15{,}0$ Skt./min. Wie groß war der ThC-Gehalt des Präparates zur Zeit $t = 0$? Die β-Strahlung des ThB ist gegen die α-Strahlung von ThC zu vernachlässigen. Mit $\lambda = 1{,}82 \cdot 10^{-5}\,\text{sec}^{-1} = 0{,}0655\,h^{-1}$ und $\lambda' = 1{,}90 \cdot 10^{-4}\,\text{sec}^{-1} = 0{,}684\,\text{h}^{-1}$ wird:

$$b_1 = a_2\, e^{\lambda(t_2 - t_1)} - a_1 = 15{,}0 \cdot e^{0{,}0655 \cdot 6} - 17{,}0 = 5{,}22$$
$$b\ = b_1\, e^{\lambda' t_1} = 5{,}22 \cdot e^{0{,}684 \cdot 1} = 10{,}34$$
$$c\ = a_2\, e^{\lambda t_2} = 15{,}0 \cdot e^{0{,}0655 \cdot 7} = 23{,}73$$
$$a\ = c - b = 13{,}39 \text{ Skt./min}$$
$$100a/c = 56{,}4 \text{ Gleichgewichtsprozente.}$$

Ein anderes graphisches Verfahren hat den Vorteil, daß der zweite Meßpunkt beliebig liegen kann und auch mehr als zwei Meßpunkte verwertet

werden können. Das erstere kommt z. B. in Betracht bei RaB + C, deren Halbwertzeiten so nahe beieinander liegen, daß das laufende Gleichgewicht im allgemeinen erst eingetreten ist, wenn das Präparat auf einen sehr geringen Bruchteil seiner Anfangsaktivität abgeklungen ist. Man trägt sich die Normalkurven *I*, *II* und *III* auf einem großen Bogen Koordinatenpapier mit logarithmischer Ordinatenteilung auf; Kurve *III* geht dabei in eine Gerade über. Die Meßpunkte werden auf transparentem Logarithmenpapier mit gleicher Teilung aufgetragen, wobei dann die gegenseitige Lage der Punkte unabhängig von der Ordinateneinheit ist. Weiter wird wie im vorigen Falle verfahren.

Mehr als zwei Elemente. Entsteht das zu messende Element erst über ein oder mehrere Zwischenelemente hinweg aus der anfangs reinen Muttersubstanz, so werden die Verhältnisse mit zunehmender Zahl der Zwischenelemente immer komplizierter (z. B. RaC aus RaEm über RaA und RaB). Tabellen für die wichtigsten Fälle finden sich z. B. bei GEIGER und MAKOWER (s. o. das Literaturverzeichnis). Allgemein gilt die Regel, daß in einem Gemisch genetisch zusammenhängender Radioelemente das langlebigste seine Halbwertzeit allmählich auch allen folgenden aufzwingt. Ist dieser Zustand des „laufenden Gleichgewichts“ erreicht, so bleibt die Zusammensetzung des Gemisches zeitlich konstant.

Indirekte Messung. Eine ganze Zahl von Radioelementen wird nicht mittels ihrer eigenen Strahlung gemessen, sondern derjenigen eines ihrer Zerfallsprodukte, z. B. ThB mittels der α-Strahlung von ThC, Ra mittels der γ-Strahlung von RaC, RaTh mittels der γ-Strahlung von ThC″. Sind diese Zerfallsprodukte nicht im Gleichgewicht mit der zu messenden Substanz, so ist nach den oben angegebenen Methoden der Gleichgewichtswert zu ermitteln. Dabei kann man im Falle des Ra und RaTh wegen der Kurzlebigkeit von RaC bzw. ThC″ und der Zwischenprodukte so rechnen, als ob die γ-Strahlen von der RaEm bzw. dem ThX ausgingen.

III. Radioaktive Präparate

Vorsichtsmaßregeln. Beim Arbeiten mit starken Präparaten, insbesondere α-strahlenden, vermeide man nach Möglichkeit, die Haut unmittelbar den Strahlen auszusetzen. Bei längerer intensiver Bestrahlung treten nach einiger Zeit an der betroffenen Stelle Taubsein, Stechen, Muskelschrumpfungen und in schwereren Fällen offene Wunden auf, welche nur schlecht heilen. Man schützt sich, indem man die Präparate mit langen Pinzetten anfaßt, welche bei wertvollen Präparaten mit Gummi überzogen sein können; bewährt haben sich Pinzetten in der Form wie Stativklammern. Ist die Be-

nutzung von Pinzetten untunlich, so bieten Gummifingerhüte (auf Daumen, Zeige- und Mittelfinger) schon einen recht wirksamen Schutz.

Radium, Mesothor und Radiothor sind die drei Substanzen, welche als starke γ-Strahlenquellen in Betracht kommen und gleichzeitig die Ausgangsmaterialien für die Gewinnung der uns wichtigsten radioaktiven Präparate darstellen. Alle drei sind im Handel erhältlich; Ra ist wegen seiner langen Lebensdauer am wertvollsten[1]). Die γ-Strahlen der drei Substanzen sind nur schwer zu unterscheiden, da sie fast gleich hart sind[2]), deshalb ist beim Ankauf von Radiumpräparaten Garantie für Freisein von Mesothor und Radiothor zu verlangen. Der Wert eines Radium- oder Radiothorpräparates ist in erster Linie durch die Intensität seiner γ-Strahlung bestimmt; beim Mesothor bleibt trotz anfangs zunehmender γ-Strahlung der Wert über mehrere Jahre ungefähr derselbe und vermindert sich dann nach Überschreiten des Aktivitätsmaximums, d. h. nach drei Jahren. Die Konzentration des Präparates spielt eine geringere Rolle, wenigstens so lange sie nicht unter einer gewissen Grenze (etwa 1:10) liegt; die chemische Verbindung, in welcher das Element vorliegt (hauptsächlich Bromid, Chlorid, Carbonat, Sulfat), hat kaum Einfluß auf den Wert.

Einheit ist für alle drei Substanzen das Milligramm Radiumelement. Mit „1 mg MsTh" bezeichnet man üblicherweise nicht 1 mg des Elementes MsTh, sondern die Menge, deren γ-Strahlung, durch 5 mm Blei gemessen, derjenigen von 1 mg Radium-Element entspricht (mißbräuchlich wird oft 1 mg MsTh äquivalent 1 mg $RaBr_2$ oder gar $RaBr_2 \cdot 2H_2O$ gesetzt); das wahre Gewicht des darin enthaltenen MsTh beträgt nur wenige tausendstel Milligramm. Entsprechendes gilt für Radiothor.

Frisches Mesothor bildet Radiothor nach, weshalb seine γ-Strahlung in den ersten drei Jahren nach der Abtrennung ansteigt; von da ab fällt die γ-Strahlung wieder ab, zuletzt mit der Halbwertzeit des Mesothor (vgl. II). Käufliches Mesothor enthält stets zu einem beträchtlichen Bruchteile Radium.

Aus Altmesothor-Präparaten kann das Radiothor nach einfachen chemischen Methoden abgetrennt werden. Man versetzt z. B. die Mesothorlösung mit etwas Aluminiumchlorid und Ammoniumchlorid und fällt mit Ammoniak; RaTh findet sich im Niederschlag, MsTh im Filtrat. Das Ammoniak muß carbonatfrei sein, damit kein MsTh mit ausfällt.

Soll ein Radium-, Mesothor- oder Radiothorpräparat nur als γ-Strahlenquelle Verwendung finden, so ist die beste Form der Aufbewahrung das nicht

---

1) Zur Zeit kostet 1 mg Ra-Element etwa 65 $, MsTh und RaTh 45 $. Bezugsquellen für Ra: ALLGEMEINE RADIUM A. G., Berlin NW 7; für MsTh und RaTh: DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-AUERGESELLSCHAFT, Berlin O 17 und STAHLWERK MARK, Wilhelmsburg a. E.

2) W. BOTHE, Z. Physik 24, 10. 1924.

zu enge Einschmelzen in ein Glasröhrchen von etwa 0,5 mm Wandstärke. Das früher übliche Einschmelzen eines Platindrähtchens zum Zwecke des elektrischen Ladungsausgleiches ist nicht zu empfehlen, da es die Bruchgefahr erhöht.[1]) Die sicherste Gewähr gegen selbsttätige Explosion bietet sorgfältigstes heißes Trocknen der Substanz und des Einschmelzröhrchens vor dem Einschmelzen, so daß spätere Knallgasentwicklung ausgeschlossen ist. Es empfiehlt sich auch, das Glasröhrchen noch mit einem Metallröhrchen zu umgeben. Das Öffnen von hochkonzentrierten Präparaten soll wegen des häufig sich bildenden starken Innendruckes nur von sachkundiger Hand ausgeführt werden.

Ist ein wertvolles Präparat zu Schaden gekommen, so sind vor allem übereilte Maßnahmen zu vermeiden. In den weitaus meisten Fällen ist es möglich, die etwa verstreute Substanz ohne größere Verluste wieder zu sammeln: durch Zusammenkehren mit einem trockenen Haarpinsel, nötigenfalls Abwarten der Dunkelheit und Absuchen der Unfallstelle mit einem Zinksulfidschirm; dieser gibt auch geringe Mengen radioaktiver Substanz auf einige Zentimeter Entfernung durch Aufleuchten zu erkennen. Den Schirm stellt man her, indem man eine Glasplatte mit Lack dünn bestreicht und Sidotblende[2]) durch ein Stück Batist aus größerer Höhe darauf stäubt. Es ist zweckmäßig, den etwa durch Kehricht stark verunreinigten Teil der radioaktiven Substanz gesondert zu halten.

Fig. 588.
Auffangen von Emanation

Radium-Emanation. Das Radiumpräparat, welches zur periodischen Gewinnung der Emanation dienen soll, wird, nötigenfalls nach Aufschließen mit Kalium-Natriumcarbonat, in Salzsäure gelöst und in ein Rundkölbchen gebracht[3]); die Lösung wird stark salzsauer gehalten. Das Kölbchen, dessen Volumen zweckmäßig zwischen 20 und 50 cm³ gehalten wird, soll höchstens zur Hälfte mit der Lösung gefüllt sein. Hierauf wird der Kolben an eine TÖPLERsche Quecksilberpumpe angeschmolzen, unter Zwischenschaltung eines schwach gefetteten Hahnes. Nach Evakuieren des Kolbens ist der

[1]) W. BOTHE, Z. Elektrochem. 28, 459. 1922.

[2]) Zu beziehen von RIEDEL-DE HAËN A. G., Seelze bei Hannover.

[3]) Das Lösen von Radiumpräparaten ist eine meist recht heikle Operation, welche größte Umsicht erfordert, einmal wegen der Schwie igkeiten des Öffnens (s. vor. Abschnitt), dann wegen der Tendenz löslicher Radiumverbindungen, mit der Zeit unter dem Einfluß der eigenen Strahlung in unlösliche Formen überzugehen; ältere Präparate müssen daher wohl stets aufgeschlossen werden.

Hahn zu schließen. In dem Kolben entwickeln sich dann beträchtliche Mengen (aus einer Lösung von 100 mg Ra täglich mehrere Kubikzentimeter) Gas, in der Hauptsache CO_2 und Knallgas (daher Vorsicht beim Zusammenschmelzen oder Aufsprengen der Glasapparatur mittels Flamme oder Glastropfen!); das Gasgemisch, welches auch die Emanation enthält, wird abgepumpt und in einem Gläschen wie Fig. 588 über Quecksilber aufgefangen. Nach Unterschieben eines kleinen Näpfchens kann das Röhrchen fortgenommen werden, ohne daß ein Entweichen von Emanation zu befürchten ist.

Entsprechend der Zerfallsgeschwindigkeit der Radiumemanation muß man nach jedem Abpumpen etwa vier Tage warten, bis die Hälfte der Maximalmenge an Emanation wieder angesammelt ist. Es gelingt bei einiger Übung leicht, 70—80 % der Gleichgewichtsmenge zu gewinnen.

Fig. 589. Gewinnung des aktiven Niederschlages

Feste Radiumsalze halten im allgemeinen die Emanation sehr fest okkludiert, doch hat Hahn[1]) besondere Trockenpräparate beschrieben, aus welchen die Emanation ebenfalls praktisch quantitativ zu gewinnen ist.

Radium-Emanation stellt die stärkste herstellbare α- und β-Strahlenquelle dar; soll sie zu diesem Zwecke benutzt werden, so ist sie noch einer Reinigung zu unterziehen und in kleine, äußerst dünnwandige Röhrchen überzuführen; über die Herstellung solcher Röhrchen und den Reinigungsprozeß vgl. außer den eingangs aufgeführten Spezialwerken besonders Travers[2]).

Die mit 1 mg Ra im Gleichgewicht befindliche Menge RaEm heißt „1 Millicurie". Als Konzentrationseinheit der RaEm (z. B. in Quellwässern) dient jetzt statt der früher gebräuchlichen „Mache-Einheit" das „Eman"; 1 Eman = 0,27 Mache-Einheiten = 10^{-7} Millicurie/Liter.

Alle Arbeiten mit größeren, nicht fest eingeschlossenen Emanationspräparaten sind in einem besonderen Raume auszuführen, welcher möglichst weit von demjenigen entfernt liegt, in welchem die Meßinstrumente aufgestellt sind.

[1]) O. Hahn, Ber. Berl. Akad. **1925**, 276.

[2]) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, deutsch von T. Estreicher, Braunschweig 1905. — Eine verhältnismäßig einfache Reinigungsanlage ohne Fettdichtungen hat Curtiss angegeben (J. opt. Soc. Am. 17, 77. 1928).

Radium B + C. Zur Gewinnung des „aktiven Niederschlages" der Radium-Emanation bringt man in das Röhrchen *a* der Fig. 588 einen Zylinder *c* aus Eisenblech (Fig. 589). Der Platindraht *d*, auf welchem der Niederschlag gesammelt werden soll, ist in ein Glasrohr *e* eingeschmolzen, welches ihn von dem Quecksilber und dem Eisenzylinder isoliert. Der Draht wird an den — Pol, das Quecksilber an den + Pol der Lichtleitung gelegt. Um Kurzschluß zu vermeiden, schaltet man zweckmäßig einen Flüssigkeitswiderstand *f* ein, d.i. ein etwa 10 cm langes, mit Leitungswasser gefülltes U-Rohr, in welches die Zuleitungsdrähte eintauchen. Nach etwa drei Stunden ist die Maximalmenge des Niederschlages auf dem Platindraht angesammelt, worauf man diesen durch das Quecksilber hindurch entfernt und zur Beseitigung der anhaftenden Emanation schwach erwärmt (nicht glüht!) oder mit Alkohol abspült. Kommt es nicht auf hohe Flächenkonzentration an, so kann statt des dünnen Drahtes ein größeres Platinblech genommen werden, das man etwa zylindrisch rollt; der äußere Eisenzylinder und das elektrische Feld sind dann entbehrlich. Eine nachträgliche Konzentration kann dann immer noch durch Ablösen und Eindampfen der Lösung erreicht werden.[1])

Zunächst enthält der Niederschlag Ra A + B + C, jedoch ist nach 20 Minuten das kurzlebige Ra A praktisch vollkommen abgeklungen, so daß nur ein Gemisch von Ra B + C übrig bleibt.

Um Ra C rein zu gewinnen, löst man den Niederschlag mittels einer Spur heißer konzentrierter Salzsäure von dem Draht ab, verdünnt mit Wasser, neutralisiert bis zur schwachsauren Reaktion und bewegt nach Abklingen des Ra A in der Lösung ein blankes Nickelblech (v. Lerchsche Methode); nach einigen Minuten ist fast alles Ra C auf dem Nickel niedergeschlagen, worauf man das Blech mit Wasser abspült. Man kann auch die schwachsaure ($^1/_{10}n$) Lösung des aktiven Niederschlages einige Minuten mit Platinkathode elektrolysieren; hierbei darf die Stromdichte 0,4 Milliampere/cm^2 nicht übersteigen. Zusatz einer Spur Bleichlorid zur Lösung verringert die Gefahr, daß gleichzeitig Ra B mit abgeschieden wird. Die elektrolytische Abscheidung ist sauberer, man wird sie namentlich vorziehen, wenn Ra C wieder in Lösung gebracht werden soll, da es sich von Platin leicht, von Nickel dagegen oft nur sehr schwer ablösen läßt.

[1]) H. Jedrzejowski, C. r. 182, 1536. 1926. — Über eine Methode, Radium-B + C aus kondensierter Emanation in besonders hoher Konzentration zu gewinnen, siehe H. Pettersson, Ber. Wien. Akad. IIa, **132**, 55. 1923. — Ein Gerät zur direkten periodischen Gewinnung des aktiven Niederschlages aus trockenen Radiumpräparaten beschreiben Erbacher, Philipp und Donat, Physikal. Z. **30**, 917. 1929.

Ra B gewinnt man aus der von Ra C befreiten Lösung, indem man diese einige Minuten lang mit Platinkathode heiß elektrolysiert, am günstigsten mit einer Stromdichte von etwa 1 Milliampere/cm². Kommt es auf die Gewinnung von Ra B an, so muß bei der C-Abscheidung der Bleizusatz unterbleiben[1]).

Radium D kann direkt aus Mineralien gewonnen werden; bei der Aufarbeitung von Uranerzen bleibt es beim Blei; letzteres, als „Radioblei" bezeichnet, enthält einige 10^{-6} % Ra D, d. h. 1 kg Radioblei enthält an Ra D die Gleichgewichtsmenge von einigen mg Ra. Eine weitere Konzentrierung des Ra D gegenüber dem Blei ist wegen der Isotopie beider Stoffe nicht möglich.

Sehr starke Ra D-Lösungen lassen sich aus Radiumpräparaten gewinnen, wenn diese mehrere Jahre alt sind. Nach A. S. RUSSELL und J. CHADWICK[2]) setzt man der schwach salzsauren Radiumlösung 1 mg gelöstes Bleichlorid zu und fällt heiß mit Schwefelwasserstoffwasser. Den Sulfidniederschlag löst man in Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und nimmt mit ganz schwacher Salzsäure wieder auf. Enthält die Lösung noch Kupfer (z. B. infolge einer Ra F-Abtrennung, s. w. u.), so entfernt man dieses, indem man 3 mg Aluminium als Chlorid zusetzt, mit Ammoniak im Überschuß fällt und den abfiltrierten Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure löst. Man kann auf diese Weise Ra D-Lösungen erhalten, welche mehreren Milligramm Ra äquivalent sind, und deren Volumen nur wenige Kubikzentimeter beträgt.

Bei Vorhandensein der nötigen Hilfsmittel ist folgendes elektrochemische Verfahren noch wesentlich vorzuziehen, wenn man aus alten Radiumpräparaten das Radium D in möglichst konzentrierter Form gewinnen will, denn es ist auch bei den minimalen Mengen anwendbar, die mit Schwefelwasserstoff nur nach vorherigem Zusatz von Blei gefällt und filtriert werden können (siehe das soeben beschriebene Verfahren) und arbeitet sauberer und mit geringerer Gefahr für die Radiumlösung. Es beruht auf der bekannten Vorschrift über die anodische Abscheidung des Radium D als Superoxyd (PbO_2); wir wollen die Angaben über Konzentration der Lösung, Elektroden usw. hier gleich für jene Größenverhältnisse machen, welche meistens bei der Gewinnung des Radium D in Betracht kommen dürften. Die sinngemäßen Abänderungen für die Aufarbeitung besonders großer oder kleiner Mengen von Radiumsalzen ergeben sich ja von selbst.

---

[1]) Über Gewinnung von reinem RaB aus RaA durch „radioaktiven Rückstoß" vgl. HAHN u. MEITNER, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **11**, 55. 1909.

[2]) Phil. Mag. **27**, 112. 1914.

Das Radiumpräparat wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und zur Vertreibung der wohl meist vorhandenen Halogene mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne abgedampft. Die zur Elektrolyse verwendete Lösung enthalte 5 cm^3 konzentrierte Salpetersäure und 40 cm^3 Wasser. Als Kathode nehme man ein Platinblech, $3 \times 1{,}5$ cm groß, welches man nur 2 cm tief eintaucht, um nicht am haltenden Platindraht eine unerwünscht große Stromdichte zu haben. Die Anode wird zweckmäßig von einem 0,6 mm dicken Platindraht gebildet, welcher 1 cm tief eintaucht. Bei einer Stromdichte von $3 \cdot 10^{-4}$ Ampere/cm^2 wird bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Tage die Hauptmenge des Radium D als gelber Beschlag oder — bei größeren Mengen — braunschwarze Kruste am Anodendraht abgesetzt; Erwärmen und Rühren der Lösung beschleunigt die Abscheidung wesentlich, erhöht aber auch die Gefahr des Verspritzens. Um Radium D vollständig aus der Lösung herauszuholen, empfiehlt es sich, nach Abschluß der ersten Elektrolyse einen zweiten und eventuell dritten Draht in gleicher Weise als Anode zu benutzen und zuletzt 1 bis 2 mg Blei zuzugeben und wieder als Superoxyd herauszuelektrolysieren; dies letzte Präparat ist dann natürlich weniger konzentriert. Das Kathodenblech muß während der ganzen Elektrolyse vollkommen blank bleiben, sonst ist die Stromdichte zu hoch. Das Radium D-Superoxyd wird von den Drähten durch verdünnte salpetrige Säure abgelöst, oder man benutzt eine frische Mischung von Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd[1]; das Wasserstoffsuperoxyd ist vorher durch Schütteln mit Bariumcarbonat sorgfältig von Schwefelsäure zu befreien. Um das RaD vollständig von okkludiertem Radium zu befreien, kann man es aus dieser Lösung abermals als Superoxyd abscheiden. Wenn es, wie in den meisten Fällen, als dauernde Quelle für RaE oder Polonium dienen soll, bewahrt man es am zweckmäßigsten nicht als Superoxyd, sondern in Form der salpetersauren Lösung auf, aus der sich das RaE bzw. Polonium sehr bequem periodisch gewinnen läßt. (Siehe weiter unten.)

Aus stark verunreinigten Lösungen kann das RaD zunächst mit einer mindestens 10 mal höheren Stromdichte bei gleicher HNO_3-Konzentration auf einer Platin**kathode** abgeschieden, aufgelöst und dann wie oben angegeben anodisch abgetrennt werden[2]. Etwa vorhandenes Quecksilber behindert sehr die anodische Abscheidung; man kann es entfernen, indem man das Blei in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Kaliumsulfid oder in essigsaurer Lösung mit Kaliumchromat ausfällt, wobei Quecksilber in Lösung bleibt.

[1] SCHLOSSBERG, Z. anal. Ch. **41**, 735, 740. 1902.
[2] O. ERBACHER u. K. PHILIPP, Z. Physik **51**, 309. 1928.

Schwache, aber völlig bleifreie RaD-Präparate liefert endlich die Radium-Emanation, wenn man sie etwa einen Monat lang in einem zugeschmolzenen Glas- oder besser Quarzröhrchen zerfallen läßt[1]; das RaD setzt sich dann als „langlebiger Niederschlag" auf der Glaswand ab und kann mit konzentrierter Salpetersäure abgelöst werden. Das Radiumäquivalent solcher Präparate beträgt etwa $^1/_{2000}$ desjenigen der Emanationsmenge, aus welcher sich das RaD gebildet hat.

Radium E bildet sich aus RaD und kann aus dessen Lösung nach den gleichen Methoden abgeschieden werden wie das isotope RaC aus dem kurzlebigen Niederschlag der Radium-Emanation, also entweder durch Eintauchen von Nickel oder sauberer durch Elektrolyse auf Platinkathode (s. o.). Bei Anwendung der Nickelmethode kann man zur Erzielung einer größeren Ausbeute die mit einer Glasplatte bedeckte RaD-Lösung auf ein Wasserbad setzen und das Nickel etwa eine Stunde darin belassen; die zu aktivierende Nickelfläche kann in diesem Falle sehr klein sein (wenige Quadratmillimeter). Radioblei verwendet man zweckmäßig in salpetersaurer Lösung. Da RaD sehr langlebig ist, so kann man aus seiner Lösung nacheinander sehr viele RaE-Präparate in Abständen von mehreren Tagen gewinnen.

Radium F (**Polonium**). Ein RaE-Präparat ist nach sechs Wochen vollständig in RaF umgewandelt. Stärkere RaF-Präparate erhält man, indem man eine reine RaD-Lösung einige Monate stehen läßt und dann die schwachsaure ($^1/_{10}\,n$) Lösung mit Platin- oder (besser) Goldkathode elektrolysiert; hierbei darf die Stromdichte nicht mehr als 0,01 Milliampere/cm^2 betragen, damit nicht gleichzeitig RaD + E abgeschieden werden. Beim Ablösen des Poloniums von Gold durch Salpetersäure ist einige Vorsicht nötig, damit nicht Spuren von Gold mitgelöst werden, welche später wieder ausfallen und das Polonium mitreißen können.

Aus Lösungen, welche Kieselsäure, Staub oder andere Verunreinigungen enthalten, welche RaF adsorbieren, scheidet man das RaF besser anodisch als Superoxyd ab[2]. Das Verfahren gleicht dem oben für RaD beschriebenen: Man raucht, falls die Lösung nicht völlig halogenfrei ist, mehrmals mit HCl-freier konzentrierter Salpetersäure ab, nimmt mit wenig konzentrierter Salpetersäure auf und verdünnt mit der achtfachen Menge Wasser. Dann setzt man einige Milligramm Bleioxyd zu (sofern die Lösung nicht schon genügend Blei enthält) und elektrolysiert mit 2,5 bis 3 Volt Klemmspannung; als Kathode dient ein blankes, als Anode ein mattiertes Platinblech. Den anodischen Superoxydniederschlag, welcher sowohl das RaF wie das Blei

[1] v. HEVESY u. PANETH, Physikal. Z. 15, 797, 802. 1914.

[2] F. PANETH u. A. JOHANNSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2622. 1922.

enthält, löst man in salpetriger Säure, dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein und verdünnt wieder mit Wasser. Aus dieser nunmehr ganz sauberen Lösung läßt sich das Ra F wieder gut durch kathodische Abscheidung vom Blei trennen, wie oben angegeben. — Bei Anwendung von Radiobleilösungen ist es vorteilhaft, diese erst anzureichern; man kristallisiert als Nitrat um, wobei RaF in der Mutterlauge bleibt.

Ohne Anwendung einer äußeren Spannung läßt sich RaF sehr rasch auf Kupfer abscheiden, indem man einfach ein blankes Kupferblech etwa eine halbe Stunde in der schwachsauren Lösung bewegt; die Methode hat jedoch den Nachteil, daß dabei die Lösung durch Kupfer verunreinigt wird.

Sauberer ist ein anderes Verfahren, bei welchem ein blankes Silberblech in der $^n/_2$-salzsauren, heißen Ra D-Lösung langsam gedreht wird (man hängt etwa das Blech an den Sekundenzeiger einer Weckeruhr); in einigen Stunden erfolgt quantitative Abscheidung des Poloniums auf dem Silber. Dieses Verfahren erfordert jedoch große Reinheit der RaD-Lösung[1]).

Fig. 590. Gewinnung von ThB+C

Ebenso wie aus RaD-Lösungen läßt sich RaF auch direkt aus alten Ra-Lösungen abtrennen.

Thorium X, welches isotop mit Ra und MsTh ist, wird auf dem gleichen chemischen Wege wie letzteres vom Radiothor abgetrennt (s. o.).

Thorium B + C werden in analoger Weise aus ThEm gewonnen wie ihre Isotope RaB + C aus RaEm, doch bringen die Verschiedenheiten in den Zerfallsgeschwindigkeiten einige Unterschiede im Verfahren mit sich. Da die ThEm sehr rasch abfällt, muß sie in demselben Gefäß zur Verwendung gelangen, in welchem sie entsteht. Als emanierende Substanz benutzt man am einfachsten und besten Radiothor. Radiothorhaltiges (altes) Mesothor ist ungünstig, weil es stets Radium enthält, welches den Niederschlag mit RaB + C verunreinigen kann. ThX hat den Nachteil, daß es schon in einem Tage merklich abfällt, ist aber im übrigen gut brauchbar. Man benutzt nicht, wie meist bei Ra, Lösungen, sondern die feste Substanz, und zwar am besten als feuchtes Hydroxyd, da dieses die Emanation am leichtesten abgibt[2]). Die Substanz wird in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und auf den ge-

[1]) O. ERBACHER u. K. PHILIPP, a. a. O. — Über Konzentration von Polonium auf kleinsten Flächen durch Destillation im Wasserstoffstrom vgl. E. RONA u. E. A. W. SCHMIDT, Z. Physik, 48, 784. 1928.

[2]) Einen konstanten Feuchtigkeitsgrad erreicht man nach O. HAHN, Z. Elektrochem. 29, 190. 1923, indem man die ganze im folgenden beschriebene Vorrichtung in einen Exsikkator mit verdünnter Schwefelsäure („Hygrostat") bringt.

schlossenen Boden eines Messingzylinders von etwa 3—5 cm Durchmesser und 5—10 cm Höhe gelegt (Fig. 590). Oben ist der Zylinder mit einem abnehmbaren Ebonitstopfen verschlossen, durch welchen ein Draht geführt ist, an dem der zu aktivierende Platindraht befestigt werden kann. Dieser wird wieder an den —Pol, der Messingzylinder an den +Pol des Lichtnetzes gelegt (Flüssigkeitswiderstand!). Auch ohne Anwendung eines elektrischen Feldes erhält man gute Ausbeuten (allerdings bei weit geringerer Flächenkonzentration), indem man die emanierende Substanz in eine flache Petrischale oder ein Uhrglas bringt und dieses mit einem Platinblech zudeckt. Nach zehnstündiger Exposition ist die Hälfte des Maximalbetrages an ThB + C niedergeschlagen, der Maximalbetrag selbst wird erst in etwa drei Tagen praktisch erreicht. Da sowohl ThEm als auch ThA sehr rasch abfallen, ist schon sehr kurze Zeit nach dem Herausnehmen des Platindrahtes bzw. -bleches nur noch ThB + C auf diesem vorhanden. Die Trennung von ThB und ThC erfolgt genau wie die von RaB und RaC.

Aktinium B + C werden auf genau dieselbe Weise wie ihre Isotope ThB + C gewonnen, indem man das Thorpräparat durch ein feuchtes Ac-Präparat ersetzt. Die Aktivierung dauert drei Stunden.

Aktinium C″, das am leichtesten zugängliche Thallium-Isotop, wird aus dem AcB + C-Niederschlag durch radioaktiven Rückstoß gewonnen[1]).

Uran X_1. Eine Lösung von 1 g Uranylnitrat und 10 mg Ferrichlorid in 50 cm^3 Wasser wird heiß unter ständigem Rühren mit einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt, bis das anfangs ausgeschiedene Uranhydroxyd wieder gelöst ist. Der Niederschlag, welcher das UX_1 enthält, wird mit Ammoniumcarbonat gut ausgewaschen und getrocknet. Die aus 1 g Uran der Ausgangslösung gewonnene Menge UX_1 ist äquivalent $3 \cdot 10^{-4}$ mg Ra.

Überführung von Radioelementen in gasförmige chemische Verbindungen. Siehe hierüber IV.

IV. Anwendungen radioaktiver Methoden auf physikalisch-chemische Probleme

Empfindlichkeit der elektroskopischen Mengenbestimmung. Der elektroskopische Nachweis von Radioelementen läßt an Empfindlichkeit alle sonstigen chemischen und physikalischen Methoden weit hinter sich. Als Anhaltspunkte kann man merken, daß RaD, gemessen mittels der β-Strahlen von RaE, noch in Mengen von 10^{-10} g leicht meßbar ist, RaC mittels seiner α-Strahlen noch in Mengen von 10^{-17} g. Die Empfindlichkeit ist bei gleicher

[1]) O. HAHN u. L. MEITNER, Verh. Dtsch. physikal. Ges. 11, 55. 1909.

Strahlenart etwa proportional den Zerfallskonstanten; α-Strahlenmessungen sind noch rund hundertmal empfindlicher als β-Strahlenmessungen.

Ein großer Vorteil der elektroskopischen Mengenbestimmung besteht darin, daß Verunreinigungen durch inaktive Elemente nicht stören. Radioaktive Verunreinigungen aber lassen sich stets leicht ausschalten.

Radioaktive Indikatoren. Auf der außerordentlichen Empfindlichkeit der elektroskopischen Mengenbestimmung und den Isotopiebeziehungen zwischen den radioaktiven und den gewöhnlichen Elementen beruht die Anwendung von Radioelementen als „Indikatoren"[1]. Da es sich hierbei um ein Verfahren handelt, welches die Lösung verschiedener physikalisch-chemischer Aufgaben wesentlich erleichtert hat und zweifellos noch in vielen ähnlichen Fällen wird Anwendung finden können, so sei es im folgenden etwas näher erläutert.

a) Man kann das Verhalten eines gewöhnlichen Elementes noch in äußerst geringen Konzentrationen untersuchen, indem man es durch ein mit ihm chemisch identisches, „isotopes" Radioelement ersetzt.

b) In Fällen, wo von wägbaren Mengen eines gewöhnlichen Elementes ein sehr kleiner, durch Lösung, Diffusion oder dgl. abgetrennter Bruchteil bestimmt werden soll, setzt man vor dem Versuch dem Element eine passende Menge eines isotopen Radioelementes als Indikator zu.

c) Endlich kann man die Tatsache, daß radioaktive Atome durch ihr Strahlungsvermögen gegenüber den Atomen eines inaktiven Isotops „gekennzeichnet" sind, benutzen, um den Platzwechsel zwischen chemisch gleichartigen Ionen zu untersuchen.

Diese Methoden sind naturgemäß beschränkt auf solche Elemente, welche Isotope unter den Radioelementen besitzen. Als Indikatoren kommen praktisch hauptsächlich in Betracht für:

Thallium:	AcC″
Blei:	RaB, RaD, ThB, AcB
Wismut:	RaC, RaE, ThC, AcC
Thorium:	UX_1, (RaTh), RaAc, (Io).

Radiothor und Ionium dürften wegen ihrer Kostbarkeit nur selten in Frage kommen. Bezüglich des Meßverfahrens für die angegebenen Indikatoren ist im einzelnen folgendes zu bemerken.

---

[1]) Eine kurze Zusammenstellung von Beispielen aus verschiedenen Gebieten über die Anwendbarkeit der Radioelemente als Indikatoren siehe bei F. PANETH, Z. angew. Ch. **42**, 189. 1929. Ausführlicher sind die Versuche beschrieben von F. PANETH und W. BOTHE in STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie II/2, S. 1027 (de Gruyter, Berlin 1925), und von F. PANETH in den Vorlesungen über „Radio-Elements as Indicators and Other Selected Topics in Inorganic Chemistry" (Mc Graw-Hill Book Company, New York 1928).

RaE und AcC'' werden direkt mittels ihrer eigenen β-Strahlung gemessen, ebenso RaTh und RaAc mittels ihrer α-Strahlung. Letztere beiden Elemente müssen kurz vor dem Versuch frisch abgetrennt werden; der Versuch muß so rasch durchgeführt werden, daß sich die ebenfalls α-strahlenden Folgeprodukte ThX bzw. AcX nicht in merklichem Betrage nachbilden können.

UX_1 ist praktisch strahlenlos und wird daher gemessen mittels der β-Strahlen des UX_2, welches etwa zehn Minuten nach Abtrennung des UX_1 im Gleichgewichtsbetrage vorhanden ist.

Das praktisch strahlenlose RaD wird gemessen mit Hilfe eines seiner Zerfallsprodukte RaE oder RaF. Das β-strahlende RaE braucht etwa sechs Wochen, das α-strahlende RaF zweieinhalb Jahre, um sich mit RaD ins Gleichgewicht zu setzen; in Anbetracht dieser langen Zeiten wird man den Gleichgewichtswert meist aus mehreren Messungen durch Extrapolation ermitteln (vgl. II).

RaB, ThB, AcB werden ebenfalls vermittelst ihrer α-strahlenden Folgeprodukte RaC, ThC, AcC gemessen. Bei ThB und AcB kann man das Gleichgewicht abwarten und dann messen, worauf noch für den inzwischen erfolgten Abfall zu korrigieren ist; bei ThB genügen sieben Stunden, bei AcB fünfzehn Minuten Wartezeit. Bei RaB stellt sich das radioaktive Gleichgewicht sehr langsam ein, weshalb man mehrere Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten machen muß, um aus diesen den Gleichgewichtswert extrapolatorisch zu ermitteln; hierfür ist sehr bequem das oben unter II angegebene graphische Verfahren, welches sich der logarithmischen Darstellung bedient. Ferner ist bei RaB dafür zu sorgen, daß Verunreinigungen des Präparates mit RaEm und RaA ausgeschlossen sind (vgl. III).

RaC, ThC, AcC können direkt mittels ihrer α-Strahlen gemessen werden, doch kann man sich die Arbeit des Abtrennens aus dem aktiven Niederschlage ersparen, wenn man die B + C-Gemische benutzt und sich der oben angegebenen Rechenverfahren für zwei konsekutive Radioelemente bedient. Daß man auf diese Weise gleichzeitig ein Blei- und ein Wismutisotop untersucht, wird in vielen Fällen besonders erwünscht sein.

Die Auswahl des Indikators wird ganz von der Art der Untersuchung abhängen. Elemente mit sehr kurzer Lebensdauer sind oft ungeeignet, weil ihre Aktivität sich während der Versuchsdauer zu stark ändert. Andererseits scheiden langlebige Elemente oft deshalb aus, weil es schwer und kostspielig ist, sie in genügenden Mengen zu beschaffen; dies gilt besonders, wenn längere Versuchsreihen mit stets neuer Substanz geplant sind, da ein langlebiges Element sich in der von ihm befreiten Muttersubstanz auch nur langsam wieder nachbildet; so wird man z. B. als Blei-

isotop meist die B-Produkte dem RaD vorziehen[1]). Auch die anzuwendende Menge des Radioelementes bzw. das Mischungsverhältnis zwischen inaktivem Element und Indikator richtet sich ganz nach dem Ziel der Untersuchung; jedenfalls darf die Aktivität der elektroskopisch zu messenden Substanzprobe weder zu groß noch zu klein sein (vgl. I). Die richtige Wahl dieser Verhältnisse wird zumeist einiges Probieren erfordern.

Für jede der drei oben angegebenen Verwendungsarten radioaktiver Indikatoren sei ein Beispiel gegeben, welches einfach genug in der Ausführung ist, um als Übungsaufgabe im physikalisch-chemischen Praktikum zu dienen.

a) **Nachweis der Existenz von Wismutwasserstoff und Bleiwasserstoff.** In eine saure ThB + C-Lösung wird unter völligem Luftabschluß Magnesiumpulver allmählich eingetragen; der entwickelte Wasserstoff enthält dann ThB-Wasserstoff und ThC-Wasserstoff. Als Entwicklungsgefäß eignet sich eine dreihalsige WOULFFsche Flasche, welche zuerst mit reinem Wasserstoff gründlich durchgespült wird[2]). Der Nachweis der Wasserstoffverbindungen geschieht, indem man die entwickelten Gase durch ein MARSHsches Rohr (Hartglasrohr) leitet, welches an einer Stelle mit dem Bunsenbrenner erhitzt wird. Es bildet sich ein unsichtbarer Spiegel von ThB + C, dessen Abklingungskurve nach Zerschlagen des Rohres elektroskopisch aufzunehmen und zu analysieren ist[3]).

Auf gleichem Wege gelingt die Darstellung von RaC-Wasserstoff und Poloniumwasserstoff[4]). Die Ausbeuten sind in allen Fällen von der Größenordnung 1 Prom.

b) **Löslichkeitsbestimmungen an sehr schwerlöslichen Salzen** (z. B. Bleichromat[5]). Man stellt sich eine Lösung eines mit dem Kation isotopen Radioelementes dar und bestimmt deren Gesamtgehalt in willkürlichen Einheiten (Skalenteilen/min.), indem man eine Probe auf ein Uhrglas pipettiert, eindampft und elektroskopisch mißt. Mit dieser Lösung indiziert man die Lösung des Kations und fällt das zu untersuchende Salz vollständig aus. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird das Salz wie gewöhnlich im Thermostaten mit dem Lösungsmittel geschüttelt, von der Lösung wieder eine passende Probe auf einem Uhrglas eingedampft und gemessen.

---

[1]) Vgl. jedoch G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. **26**, 363. 1920; J. GROH u. G. v. HEVESY, Ann. Physik **63**, 85. 1920.

[2]) F. PANETH, A. JOHANNSEN u. M. MATTHIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 769. 1922.

[3]) F. PANETH u. O. NÖRRING, ebenda **53**, 1693. 1920.

[4]) F. PANETH u. A. JOHANNSEN, ebenda **55**, 2622. 1922.

[5]) G. v. HEVESY u. F. PANETH, Z. anorg. Ch. **82**, 323. 1913; G. v. HEVESY u. E. RONA, Z. physikal. Ch. **89**, 294 u. 303. 1915.

Die Art der Berechnung ergibt sich ohne weiteres daraus, daß das durch den Zusatz des Indikators zur Ausgangslösung einmal hergestellte Mengenverhältnis zwischen Indikator und Kation bei allen Operationen erhalten bleibt.

c) **Ionenaustausch.** Von einer mit ThB indizierten Bleinitratlösung mischt man einen Teil mit einer äquimolekularen inaktiven Bleichloridlösung, hält die Mischung fünfzehn Minuten lang heiß und läßt dann Bleichlorid auskristallisieren. Dieses erweist sich im Elektroskop als aktiv. Gleichzeitig führt man den Rest der indizierten Bleinitratlösung in Chlorid über und mißt dieses ebenfalls elektroskopisch. Der Vergleich der beiden Aktivitäten zeigt, daß das ThB sich gleichmäßig auf Chlorid und Nitrat verteilt hat.

Dies Verfahren gibt auch in solchen Fällen Aufschluß über die Frage des Platzwechsels, wo die Dissoziationstheorie die Antwort nicht mit Sicherheit zu geben vermag.[1])

Ganz ähnlich lassen sich die adsorbierende Oberfläche von Pulvern und Änderungen in der Oberflächen-Entwicklung bestimmen[2]). Hierher gehört auch die Untersuchung des Platzwechsels der Kationen im festen Salz[3]), sowie der Selbstdiffusion[4]).

Weitere Anwendungen radioaktiver Indikatoren. Untersuchung der „Mitreiß"-Erscheinungen bei Fällungsreaktionen[5]); Chemische Mikroanalysen, z. B. Bestimmung kleinster Stickstoff- oder Kohlensäuremengen[6]); Zurückhalten von Stoffspuren durch Filter, Pipetten u. dgl.[7]); Abscheidungs-

[1]) G. v. HEVESY u. L. ZECHMEISTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 410. 1920; Z. Elektrochem. 26, 151. 1920; E. ZINTL u. A. RAUCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1739. 1924.

[2]) F. PANETH, Z. Elektrochem. 28, 113. 1922; F. PANETH u. W. VORWERK, Z. physikal. Ch. **101**, 445 u. 480. 1922; F. PANETH u. W. THIMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1215. 1924; W. A. KOEHLER u. J. H. MATHEWS, J. Am. chem. Soc. 46, 1158. 1924; W. A. KOEHLER, J. Am. Ceram. Soc. 9, 437. 1926; O. HAHN u. O. MÜLLER, Z. Elektrochem. 27, 189. 1923; O. HAHN, Lieb. Ann. 440, 121. 1924; O. HAHN, Naturw. 12, 1140. 1924; O. HAHN u. M. BILTZ, Z. physikal. Ch. 126, 323. 1927; V. M. BILTZ, Z. physikal. Ch. 126, 356. 1927; O. HAHN, Lieb. Ann. 462, 174. 1928; O. HAHN u. O. MÜLLER, Naturw. 17, 295. 1929.

[3]) G. v. HEVESY, Z. Physik 2, 148. 1920; Ber. Wien. Akad. (IIa) 129, 549. 1920.

[4]) G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. 26, 363. 1920; Danske Videnskab. Selskab., Mathem.-Fys. Medd. 3, H. 12; J. GROH u. G. v. HEVESY, Ann. Physik 63, 85. 1920.

[5]) K. HOROVITZ u. F. PANETH, Z. physikal. Ch. 89, 513. 1915; F. PANETH, Physikal. Z. 15, 924. 1914; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 11, 451. 1914; K. FAJANS u. F. RICHTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 700. 1915.

[6]) R. EHRENBERG, Bioch. Z. 164, 183. 1925; 172, 10. 1926; 183, 63 u. 68. 1927; 197, 467. 1928; Z. ges. exp. Medizin 56, 466. 1927.

[7]) G. v. HEVESY (unveröffentlicht).

und Lösungsgeschwindigkeit dünner Schichten[1]; Kolloidchemie kleinster Konzentrationen[2]; Diffusion ideal verdünnter Lösungen[3]; Legierungsbildung bei tiefen Temperaturen[4]; Elektrochemie extrem kleiner Mengen[5]; Gasdurchlässigkeit von Membranen[6]; Oberflächenveränderung von Niederschlägen[7]; Absorption von Blei und Wismut im pflanzlichen und tierischen Gewebe[8]; Bestimmung der Blutmenge lebender Tiere[9].

Dreiundzwanzigstes Kapitel

Optische Messungen[10]

Allgemeines über optische Instrumente und ihre Behandlung. Die optischen Instrumente ermöglichen in zweierlei Weise die Untersuchung der Eigenschaften der Stoffe. Sie unterstützen entweder die natürlichen Fähigkeiten des Auges zur Erkennung von Gestalt, Helligkeit und Farbe der Objekte, oder sie lassen solche optische Eigenschaften erkennen und messen, die unser Auge überhaupt nicht wahrnehmen kann.

Die Hilfsmittel für die optischen Messungen sind allgemein Linsen, Spiegel Prismen, Blenden zur räumlichen Abgrenzung des Beobachtungsfeldes und Farbenfilter zur Isolierung begrenzter Spektralgebiete. Zur Veranschaulichung der Wirkungsweise der optischen Instrumente ist es sehr vorteilhaft, sich den Strahlengang an schematischen Zeichnungen vollständig klarzumachen und möglichst ein primitives Modell des betreffenden Instrumentes

---

[1] G. v. Hevesy u. E. Rona, Z. physikal. Ch. **89**, 294 u. 303. 1915.

[2] F. Paneth, Koll. Z. **13**, 1 u. 297. 1913; T. Godlewski, ebenda **14**, 229. 1914; G. v. Hevesy, Physikal. Z. **14**, 1202. 1913; Ber. Wien. Akad. (IIa) **127**, 1787. 1918; H. Lachs, Koll. Z. **21**, 165. 1917; H. Lachs u. H. Herszfinkel, J. Physique Rad. **2**, 297. 1921.

[3] G. v. Hevesy, Physikal. Z. **14**, 49 u. 1202. 1913.

[4] T. Godlewski, Ber. Wien. Akad. **125** (IIa), 137. 1916; R. W. Lawson, ebenda **127** (IIa), 1315. 1918.

[5] G. v. Hevesy, Phil. Mag. **23**, 628. 1912; Z. Elektrochem. 18, 546. 1912; Physikal. Z. **16**, 52. 1915; G. v. Hevesy u. F. Paneth, Monatsh. Ch. **34**, 1593. 1913; **36**, 45 u. 75. 1915.

[6] F. Paneth, Z. angew. Ch. **35**, 549. 1922.

[7] O. Hahn, Z. Elektrochem. **29**, 189. 1923.

[8] G. v. Hevesy, Bioch. J. **17**, 439. 1923; J. A. Christiansen, G. Hevesy u. S. Lomholt, C. r. **178**, 1324; **179**, 291. 1924; S. Lomholt, Bioch. J. **18**, 693. 1924; B. Behrens, Arch. exper. Pathologie u. Pharmakologie **109**, 332. 1925.

[9] R. Ehrenberg, Klinische Wochenschrift **7**, 847. 1928.

[10] Ausführlichere Angaben über die im folgenden Abschnitt behandelten Methoden bei Weigert, Optische Methoden, Leipzig 1927. (Im folgenden mit Opt. Meth. bezeichnet.)

mit den notwendigen optischen Teilen, die in einfachster Weise in Holz und Pappe gefaßt sind, zusammenzubauen.

Die eigentlichen Messungen mache man aber nur mit Instrumenten, welche von den großen optisch-mechanischen Werkstätten für die beabsichtigten Zwecke in den Handel gebracht werden. Die Tendenz der von den optischen Firmen hergestellten Neukonstruktionen optischer Apparate geht ausgesprochen in der Richtung, Spezialinstrumente in der höchsten Vollkommenheit zu erzeugen. Die im Handel befindlichen Universalinstrumente, welche gleichzeitig verschiedenen Zwecken dienen, sind nur dann zu empfehlen, wenn die Mittel des Laboratoriums die Anschaffung mehrerer Spezialinstrumente verbieten. Denn durch die Möglichkeit, ein Instrument durch kleine Veränderung in verschiedener Weise auszunutzen, kann die höchste Vollkommenheit für jede einzelne Verwendungsart beeinträchtigt werden. Wenn die Umänderung eines Instrumentes für einen anderen Zweck ein Auswechseln wichtiger optischer Teile erfordert, sind nur solche Anordnungen brauchbar, bei denen diese Auswechselung durch „kunstlose Handgriffe“ ganz exakt ausführbar sind. Hiervon hat man sich beim Ankauf zu überzeugen.

Ebenso ist es bei modernen Instrumenten üblich, alle optischen Teile so einzubauen, daß sie für den Benutzer nur schwer erreichbar sind. Nur die für die eigentlichen Messungen erforderlichen Schrauben, Hebel und Teiltrommeln sind für die Bewegung freigegeben. Die eigentlichen optischen Teile des Instrumentes sind also von außen nicht kenntlich, und auch aus diesem Grunde ist es wichtig, die Wirkungsweise vorher an schematischen Zeichnungen oder Modellen zu studieren. Außer in den Fällen, wo ausdrücklich eine Justiervorrichtung für den Benutzer freigegeben ist, ist ein Nachjustieren der Instrumente nicht erforderlich, sofern sie aus einer der großen optischen Werkstätten hervorgegangen sind. Es ist für die Apparate meistens schädlich, Linsen und andere Teile zur Reinigung herauszuschrauben, und es ist unbedingt zu vermeiden, ein Instrument, welches zu einem bestimmten Zweck konstruiert ist, durch kleine Abänderungen zu einem anderen Zweck umbauen zu wollen. Auch in der Hand eines geschickten Mechanikers kann dadurch der Wert des Instrumentes für seinen ursprünglichen Zweck erheblich vermindert werden.

Die Aufbewahrung und Behandlung der optischen Instrumente muß mit der größten Sorgfalt geschehen. In unbenutztem Zustande müssen sie in ihrem Behälter, in einem verschlossenen Schrank, oder mindestens unter einem staubschützenden Tuch aufbewahrt werden. Bei der Aufstellung dürfen sie nur am Fußgestell oder an den speziell vorgesehenen Handgriffen getragen werden. Notwendige, häufig auszuwechselnde Zubehörteile zu

bestimmten Apparaten (z. B. bei Polarisationsmikroskopen) müssen, soweit sie keinen besonderen Platz in dem Behälter des Hauptinstrumentes haben, sehr gut signiert aufbewahrt werden, da durch einen Verlust der Wert des ganzen Apparates beeinträchtigt wird. Die Instrumente sollen möglichst nicht in den eigentlichen chemischen Arbeitsräumen benutzt werden; ebenso müssen sie vor der Einwirkung von Dämpfen der häufig verwendeten Lichtquellen (salzhaltige Flammen, offene Lichtbogen usw.), sowie vor starkem Tabakrauch geschützt werden, da durch trübe Linsenflächen die Resultate der Messungen leicht gefälscht werden können.

Da optische Messungen, bei denen sich der Beobachter oft tagelang in einem verdunkelten Raum aufhalten muß, fast immer sehr ermüdend sind, muß alles vermieden werden, was die Arbeit unnötig erschwert. Hierzu gehört vor allen Dingen bei Okularbeobachtungen eine unbequeme Aufstellung der Instrumente in unrichtiger Kopfhöhe. Es ist hier vorteilhaft, das Beobachtungsrohr schräg nach unten gerichtet anzuordnen, wie es z. B. bei Mikroskopen üblich ist. Die Selbstkritik des Beobachters muß im ganzen Verlauf der Beobachtungsserien eine sehr strenge sein. Hierzu messe man von Zeit zu Zeit dasselbe unveränderliche Objekt. Wenn man findet, daß die Abweichungen mehrerer Messungen untereinander nach längerer Arbeitsdauer größer sind als im Anfang, so unterbreche man die Arbeit, falls das zu untersuchende System es zuläßt. Wenn dies nicht der Fall ist (z. B. beim optischen Verfolgen einer zeitlichen Veränderung), versäume man im Protokoll nicht, einen Hinweis auf das verminderte Gewicht der Messungen durch die Ermüdung einzufügen.

Auf die richtige Beleuchtung der Teilkreise und Skalen für die Ablesung ist zu achten. Da man meistens im verdunkelten Raum relativ schwache Lichterscheinungen beobachtet, muß eine Blendung des dunkel adaptierten Auges durch die Beleuchtungslampe vermieden werden. Die Beleuchtungslampe von wenigen Kerzen Lichtstärke muß daher mit schwarzem Papier so abgeblendet werden, daß sie die Teilung und das Beobachtungsheft gerade genügend beleuchtet. Von der Verwendung der kleinen elektrischen Taschenlampen, mit denen man erst die Teilung suchen muß, ist abzuraten. Bei etwas längeren Beobachtungsreihen kommt nur eine feste Montierung der Beleuchtungslampe mit einem Schalter, der ohne Suchen von der Hand erreicht werden kann, in Betracht.

Da besonders bei der Photometrierung schwacher Leuchterscheinungen der empfindliche Dunkeladaptionszustand des Auges auch durch die schwache Beleuchtung der Teilung und des Protokollheftes gestört wird, ist es günstig, die eigentlichen Beobachtungen nur mit dem einen Auge zu machen und die Ablesung mit dem anderen. Man bedeckt hierzu das Beobachtungsauge

mit einer bequemen Binde, die eine Öffnung hat, welche während der Ablesung durch einen photographischen Objektivdeckel oder durch einen primitiven Momentverschluß mit Drahtauslösung verschlossen ist. Das Beobachtungsauge bleibt dadurch dauernd dunkel adaptiert, wodurch die Messungen häufig sehr verbessert werden können. (Privat-Mitteilungen von A. KOHLRAUSCH.)

Die optischen Untersuchungen erfordern in allen Fällen eine möglichst gute Beleuchtung der Objekte, die aber für das beobachtende Auge lichtdicht abzublenden ist. Die Beleuchtungseinrichtungen sind in einige moderne Meßinstrumente eingebaut. Doch ist dies nicht allgemein möglich, weil in vielen Fällen, besonders bei spektroskopischen Arbeiten, die verschiedenartigen Lichtquellen das eigentliche Untersuchungsobjekt darstellen. In der Anordnung der wichtigen Beleuchtungs-Hilfseinrichtungen ist also der Benutzer ziemlich frei, und die vollkommene Ausnutzung der Leistungsfähigkeit der optischen Instrumente hängt sehr stark von der richtigen Anordnung dieser Hilfsvorrichtungen ab. Sie haben sich nach dem ganzen Bau der Instrumente zu richten, und meistens genügen einige Linsen mit verschiedener Brennweite, um die gewünschten Zwecke zu erreichen.

Der Strahlengang in den optischen Spezialinstrumenten ist in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben. Er ist bei Kenntnis der Brennweiten der einzelnen Linsen und der Abstände der einzelnen Teile immer leicht nach der geometrischen Optik zu konstruieren.

Fernrohr, Eintritts- und Austrittspupille. Es sei im folgenden als Beispiel der Strahlengang in einigen einfachen optischen Instrumenten besprochen, wobei sich Gelegenheit bietet, den von ABBE eingeführten wichtigen Begriff der Pupillen zu erwähnen, deren Kenntnis besonders zur Herstellung der richtigen Beleuchtung wichtig ist. Das Fernrohr hat den Zweck, entfernte Objekte vergrößert, also unter einem größeren Gesichtswinkel zu beobachten. Dies wird in bekannter Weise (Lehrbücher der Optik) durch Herstellung eines reellen Bildes des fernen Objektes mittels einer Sammellinse, das Objektiv, und durch Beobachtung desselben durch eine Lupe, das Okular, erreicht. Das reelle Bild entsteht innerhalb der Brennweite der Lupenlinse, und die Okularlupe bildet es in der deutlichen Sehweite vergrößert virtuell ab. Die Lupe wirkt aber auch als abbildende Linse für die Objektivlinse und entwirft ein reelles Bild von der Objektivfassung. Dieses ist bei jedem Fernrohr deutlich vor dem Okular als der RAMSDENsche oder Okularkreis zu erkennen, der mit einer Mattscheibe abzufangen ist. Er ist die „Austrittspupille" (A. P.) des Fernrohres, und alle Lichtstrahlen, welche in das Fernrohrobjektiv eintreten, müssen innerhalb des Bildes der Objektivlinse, der A. P., verlaufen. Die Objektivöffnung ist die „Eintrittspupille"

(E. P.). Der Rand des Objektivs, eine körperliche Blende, ist gleichzeitig die „Eintrittsluke" und begrenzt also die Strahlenmenge, welche überhaupt in das Fernrohr eintritt.

Nur die von gleich hellen Objektspunkten ausgehenden Strahlen, welche die ganze Eintrittspupille und außerdem das Okular durchsetzt haben, können in einem Fernrohr gleich hell erscheinen. Der Ort aller dieser Strahlen ist innerhalb des Fernrohres durch eine körperliche Blende, die „Gesichtsfeldblende", abgegrenzt. Die Größe des so definierten, für photometrische Messungen allein in Betracht kommenden Teiles des Gesichtsfeldes ist abhängig von den relativen Abmessungen der Öffnungen und Brennweiten des Objektivs und Okulars, und die Bemühungen bei der Konstruktion der optischen Instrumente gehen dahin, das Gesichtsfeld möglichst gleichmäßig und groß zu machen.

Die Helligkeit des Bildes wächst mit der Größe der freien Öffnung des Objektivs. Damit wächst aber auch die Oberfläche der Austrittspupille. Nun müssen aber die aus ihr austretenden Strahlen zur okularen Beobachtung auch die Öffnung der Augenpupille, die Eintrittspupille des Auges durchsetzen. Es folgt hieraus, daß es wertlos ist, die Objektivöffnung des Fernrohres weiter zu vergrößern, als bis die Austrittspupille die normale Größe der geöffneten Augenpupille angenommen hat.

Die Ebene der Augenpupille muß mit der Austrittspupillen-Ebene des Fernrohres zusammenfallen, was durch die Okularmuschel erreicht wird, die die Stellung des Beobachtungsauges festlegt. Bei zu weiter Stellung des Auges gelangen nur Strahlen, die dem inneren Teil des Gesichtsfeldes entsprechen, ins Auge. Das Gesichtsfeld wird durch die Austrittspupille „abvignettiert".

In der Fig. 591 ist der Strahlengang in einem Fernrohr schematisch so eingezeichnet, wie er den wirklichen Verhältnissen entspricht. Die Zeichnung enthält durch schräge Schraffierungen voneinander getrennt den Strahlengang für den äußersten Objektpunkt A_1, von dem die Strahlen die ganze Öffnung der Eintrittspupille durchlaufen, den reellen Bildpunkt A_2 in der Gesichtsfeldblende A_2B_2 und den reellen Bildpunkt A_3 auf dem Augenhintergrund entstehen lassen, der dem virtuellen Bildpunkt A_4 entspricht; und außerdem den Strahlengang für einen äußeren Punkt E_1 der Eintrittspupille selbst, welcher den reellen Bildpunkt E_2 der Austrittspupille des Fernrohres entstehen läßt, der gleichzeitig ein Punkt der körperlichen Eintrittspupille des Auges ist. Der Strahlengang im virtuellen Gebiet ist gestrichelt gezeichnet.

Das beobachtende Auge ist ein zweites optisches Instrument, welches in Verbindung mit dem Fernrohr zur Wirksamkeit kommt. Wenn der erwähnte

Fall eintritt, daß die Augenpupille kleiner als der Okularkreis ist, dann ist für das zusammengesetzte optische System (Fernrohr + Auge) nicht mehr die ganze Objektivöffnung, sondern das vom Okular entworfene reelle vergrößerte Abbild der Augenpupille in der Ebene des Objektivs die Eintrittspupille, und die Helligkeit des Bildes ist entsprechend geringer. Die Eintrittsluke ist dann größer als die E. P. Diese Verhältnisse gelten ganz allgemein, und man bezeichnet daher als die Eintrittspupille eines einfachen oder zusammengesetzten Instrumentes die den Strahleneintritt am meisten einengende körperliche Blende oder ihr optisches Bild. Die maximale

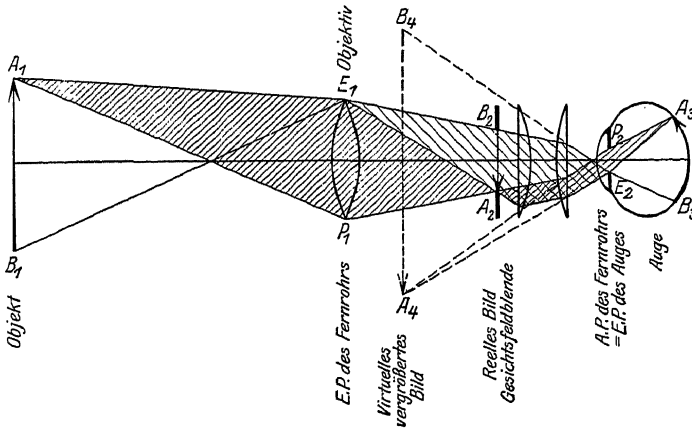



Fig. 591. Strahlengang im Fernrohr

Strahlenmenge, welche überhaupt in das Instrument eintreten kann, wird durch die Eintrittsluke begrenzt, die größer oder kleiner sein kann als die Eintrittspupille.

Lupe. Bei einer einfachen Linse fällt die Eintrittspupille, Eintrittsluke und Austrittspupille gleichzeitig mit dem Linsenrand zusammen. Wenn man aber die Linse als „Lupe“ verwendet, sie also mit dem Auge mit seiner im allgemeinen kleinen Eintrittspupille zu einem zusammengesetzten Instrument kombiniert, bestimmt die Größe der Augenpupille die Lage und Größe der Eintrittspupille der Lupe, die hier nichts anderes ist als das virtuelle Bild der Augenpupille, das von der Linse entworfen wird. Nur die Strahlen des Objektes, welche nach dieser virtuellen Eintrittspupille, die also hinter der Austrittspupille liegt, hinzielen, kommen bei der Lupenwirkung in Betracht. (Weiteres über Lupenbeobachtung in den Lehrbüchern der Optik.)

Photographisches Objektiv. Es ist die bekannteste Art eines „Projektionssystemes“. Um sich über die Lage der Pupillen leicht zu orientieren, vergleicht man die gesamte optische Kombination (Objektiv + photo-

graphische Platte) oder allgemein (Projektionssystem + Auffangschirm) mit dem dioptrischen Apparat des Auges. Bei einer einfachen, unabgeblendeten Landschaftslinse ist die freie Linsenöffnung die E. P. In einem zusammengesetzten photographischen Objektiv übernimmt gewöhnlich die Blende als eine „Aperturblende“ die kleinste körperliche Strahleneinengung. Die Eintrittspupille ist dann das von den Vorderlinsen des photographischen Objektivs entworfene virtuelle Bild der Blende, und die Austrittspupille ihr virtuelles Bild durch die Hinterlinsen. Eintritts- und Austrittspupille sind also virtuell, und die Eintrittspupille liegt in der Strahlenrichtung wie bei der Lupe hinter der Austrittspupille.

Kondensor. Ein für Beleuchtungseinrichtungen wichtiger Fall ist zu beachten, wenn man die Eintrittspupille des Auges an den Ort der Gesichtsfeldblende eines Fernrohres bringt, wenn also das Bild des Objektes nicht auf der Netzhaut des Auges, sondern in der Pupillenebene entworfen wird. Da die Dimensionen der Gesichtsfeldebene so gewählt sind, daß innerhalb derselben die Abbildung jedes einzelnen Objektpunktes von der ganzen Objektivöffnung vermittelt wird, wird das Objektiv, welches durch die Augenlinse auf der Netzhaut abgebildet wird, ganz gleichmäßig hell erscheinen, falls ausschließlich vom Objekt kommende Strahlen in die E. P. eintreten. Wenn das beobachtete Objekt selbstleuchtend ist, z. B. der Faden einer Glühlampe, so sieht man nichts von ihrer Struktur, sondern die Objektivlinse erscheint bei der beschriebenen Stellung des Auges als eine blendend helle, gleichmäßig leuchtende Fläche, sie wirkt als „Kondensor“.

Da die meisten für optische Messungen in Betracht kommenden Lichtquellen eine unregelmäßige Struktur haben, während andererseits alle polarimetrischen, photometrischen und mikroskopischen Messungen eine gleichmäßig leuchtende Fläche oder Untergrund erfordern, ist in der beschriebenen Anordnung eine bequeme Methode gegeben, eine flächenhaft gleichmäßig leuchtende Zwischenlichtquelle herzustellen. Man bildet die Lichtquelle durch eine Sammellinse, den „Kondensor“, nicht in dem zu vergrößernden Objekt ab, weil man dann die ganze Struktur der Lichtquelle (Gewebe des Auerstrumpfes, Glühfaden der elektrischen Lampen usw.) beobachten würde, sondern in der Eintrittspupille des Beobachtungsinstrumentes.

Bei **zusammengesetzten Instrumenten,** die häufig verwendet werden müssen (z. B. Lichtquelle — Beleuchtungseinrichtung — Monochromator — Polarisationsapparat mit Beobachtungsfernrohr — Auge), ist darauf zu achten, daß die optischen Achsen aller Teile zusammenfallen, und daß immer die Ebene der Austrittspupille des vorangehenden Teiles mit der Ebene der Eintrittspupille des folgenden zusammenfällt. Die Austritts-

pupille der ganzen Kombination ist also ein optisches Abbild der ersten Eintrittspupille, und damit das Gesichtsfeld gleichmäßig hell erleuchtet erscheint, muß die Lichtquelle selbst mit ihrer Struktur im Okularkreis scharf erscheinen, wenn man ihn mit einer kleinen Lupe beobachtet. Dagegen darf die Struktur des Objektes, welches auf der Netzhaut abgebildet werden soll, nicht in diesem Okularkreis erscheinen, sondern muß in der Ebene der Gesichtsfeldblende liegen. Die Lichtquelle selbst muß sich also in der Ebene der Eintrittspupille der ganzen Kombination befinden, und die Größe des reellen Abbildes der kleinsten körperlichen Blende in ihrer leuchtenden Oberfläche begrenzt die Größe des ausnutzbaren Teils derselben. Dies ist besonders für energetische Berechnungen zu berücksichtigen. (Vgl. S. 887.)

Die richtige Einstellung der verschiedenen Teile eines zusammengesetzten Instrumentes läßt sich häufig besonders leicht erreichen, wenn man den „umgekehrten Strahlengang" verfolgt. Man bringt hierzu eine kleine mattierte helleuchtende Glühlampe (Taschenlämpchen) unmittelbar am Beobachtungsokular an und sucht im verdunkelten Raum den Ort der maximalen Helligkeit des reellen Bildes der jetzt als E. P. wirkenden A. P. nach dem Durchgang der Strahlen durch die einzelnen optischen Teile auf. Das letzte scharfe Bild nach dem Passieren der Gesamtapparatur gibt die richtige Stellung für die Beleuchtungslichtquelle an.

Strichmarken. In der Ebene der Gesichtsfeldblende sind auch alle die Teile anzubringen, welche zur genauen Einstellung und Messung erforderlich sind (Fadenkreuze, Strichmarken, Maßstäbe, Netze usw.). Man kann sich solche Marken selbst herstellen, indem man auf einen Silberspiegel auf Glas mit einem scharfen Messer feine Linien einritzt und dieses „Negativ" auf feinkörnigen Diapositivplatten kopiert. Selbstleuchtende Strichmarken erhält man nach Martens[1]) durch Einritzen mit dem Diamant auf Spiegelglasplatten, die vom polierten Rand aus erleuchtet werden, oder mit Gaussschen Okularen[2]). Die Einstellung geschieht in allen Fällen so, daß zuerst mittels der verstellbaren Augenlinse des Okulars die Teilung für das Auge des Beobachters scharf eingestellt wird. Erst dann wird das Objekt mittels der Einstellvorrichtung des Instrumentes so abgebildet, daß es in derselben Gesichtsfeldebene wie die Teilung scharf erscheint. Man erkennt die Abwesenheit der Parallaxe daran, daß ein mit einem Objektpunkt zusammenfallender Punkt des Maßstabes bei seitlicher Bewegung des Auges keine Verschiebung zeigt. Zum Schluß wird, wenn ein durch-

---

[1]) Z. Instr. **17**, 298. 1897; Freundlich, Stapelfeld, Zocher, Z. physikal. Ch. **114**, 195. 1925.

[2]) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik. 16. Auflage. Lpz. 1930. S. 281.

sichtiges Objekt durch ein Kondensorsystem gleichmäßig erleuchtet werden soll, dieses und die Lichtquelle so verändert, bis die Lichtquelle in der Austrittspupille des Okulars scharf erscheint.

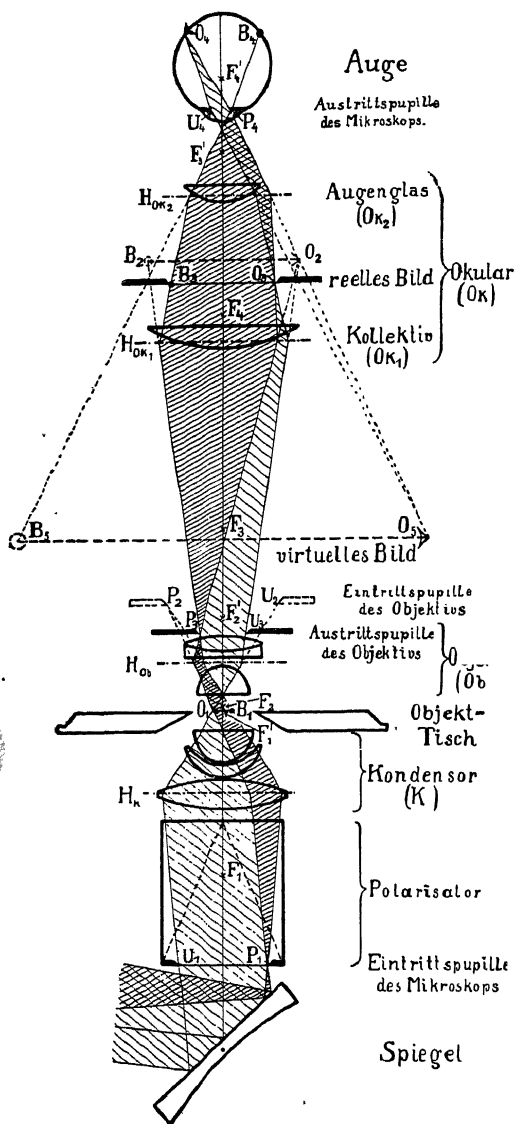



Fig. 592. Strahlengang im Polarisations-Mikroskop

Mikroskop. Der optische Strahlengang in einem Mikroskop, das einen Polarisator, einen dreiteiligen Kondensor, ein zweiteiliges Objektiv und ein zweiteiliges Okular enthält, ist in der Fig. 592[1]) schematisch dargestellt. Der Verlauf der Strahlen ist schon recht kompliziert, ist aber auf Grund des vorher Gesagten ohne weiteres klar. Auch in diesem Falle ist durch schräge Schraffierung die Abbildung des linken Objektrandes und des rechten Randes der Eintrittspupille getrennt kenntlich. Die Beleuchtung der Eintrittspupille des Mikroskops, die gleichzeitig die Eintrittspupille des Kondensors ist, mittels des Spiegels ist als gleichmäßig (durch eine größere Himmelsfläche) angenommen, und die optische Wirkung der verschiedenen Linsenkombinationen ist durch die Hauptebenen H_K, H_{Ob}, $H_{O_{K_1}}$ und $H_{O_{K_2}}$ für den Kondensor, Objektiv und die beiden Okularlinsen idealisiert. Die Austrittspupille des Kondensors fällt mit der Eintrittspupille des Ob-

[1]) Entnommen aus Rosenbusch-Wülfing, Mikroskop. Physiographie der Mineralien u. Gesteine. Stuttgart, E. Schweizerbart.

jektivs zusammen; diese ist virtuell, weil die körperliche Austrittspupille des Objektivs innerhalb der Brennweite liegt. Die Austrittspupille des Objektivs ist gleichzeitig die Eintrittspupille des Okulars, dessen Austrittspupille gleichzeitig die Austrittspupille des ganzen Mikroskops ist und mit der Augenpupille zusammenfällt. Wenn die Beleuchtungslichtquelle klein ist (Glühlampe), muß zur gleichmäßigen Beleuchtung des mikroskopischen Objektes ihr reelles, scharfes Bild mit einem Zusatzkondensor in der E. P. und A. P. des Mikroskops scharf abgebildet werden. (Näheres S. 896.)

Lage der Blenden, Filter usw. Die Lage der Pupillen im optischen Strahlengang gibt gleichzeitig auch die Stellung von Zusatzteilen an, durch welche das Gesichtsfeld in gleichmäßiger Weise verändert werden soll. In dem als Beispiel gezeichneten Mikroskop befindet sich der Polarisator an seiner richtigen Stelle in der Nähe der Eintrittspupille. Dasselbe gilt für Blenden, die eine gleichmäßige Verdunklung bewirken sollen (Aperturblenden), Lichtfilter, Keile, Beugungsspalte usw. Ihre Struktur erscheint ebenso wenig wie die Struktur der Lichtquelle in dem eigentlichen Objektbild. Die in den optischen Instrumenten häufig angebrachten inneren Rohrblenden dienen gleichfalls zur Abhaltung falschen Lichtes vom eigentlichen Objektbild.

Sammlung optischer Einzelteile. Auf weitere spezielle Anordnungen der Beleuchtungslinsen und Kondensoren soll bei der Beschreibung der einzelnen Instrumente hingewiesen werden. Um sie mit relativ einfachen Hilfsmitteln zu improvisieren und die Fähigkeiten der Instrumente möglichst vollständig auszunutzen, ist sehr zu empfehlen, eine möglichst große Linsensammlung anzulegen. Es genügen hierfür Brillengläser und andere einfache Sammel- und Zerstreuungslinsen mit verschiedenen Brennweiten. Sie sind in Rohrstücke zu fassen, die auf etwa 13 mm starke Rohre aufgeschraubt oder aufgelötet werden, welche in die „Reiter“ passen, die von den meisten optischen Firmen für diese Zwecke geliefert werden. Sie werden auf dreikantige Schienen aufgesetzt. Diese einfachen optischen Bänke liefern gleichfalls die optischen Firmen. Einige Schienen von 1 und 0,5 Meter Länge sind für fast alle Zwecke ausreichend. Zur Aufstellung von Küvetten und Prismen sind runde und rechteckige Tischchen verschiedener Größe sehr brauchbar, die in die Reiter oder Dreifüße eingesetzt werden. Einige gleichseitige Prismen von 3—4 cm Höhe und 4 cm Seitenlänge aus Flintglas sind zur spektralen Vor-Reinigung des Lichtes in der Spektroskopie angenehm. Die Spalte schneidet man sich aus Blech oder Pappe. Außerdem sollte man einige Spiegel oder besser Reflexionsprismen zur Verfügung haben, um den Strahlenweg umzuleiten. Nicht ganz erstklassige, aber noch sehr brauch-

bare reflektierende Prismen (rechtwinklige Reflexionsprismen, Pentagonprismen [die leichter zu justieren sind]), Umkehrprismen (in verschiedenen Dimensionen) werden manchmal in etwas angestoßenem Zustand von den optischen Werken den Beziehern von Instrumenten abgegeben. Dasselbe gilt für Linsen, Planplatten, Spiegel[1]), Hohlspiegel und andere Glasteile, die häufig das optische Arbeiten sehr erleichtern. Die verletzten Stellen, welche natürlich nicht groß sein dürfen, werden mit schwarzem, mattem Lack überzogen.

Schließlich sind für Polarisationsversuche einige Polarisationsprismen erforderlich, welche mit Kork in Rohre gefaßt sind, die in weiteren auf den Reitern aufsetzbaren Rohren mit leichter Reibung drehbar sind. Die Reinigung der Flächen, welche mit der größten Sorgfalt zu geschehen hat, muß bei den sehr empfindlichen Kalkspatprismen mit besonders weichem Material ausgeführt werden[2]).

Ablese- und Meßinstrumente. Zur genauen Ablesung geringer Niveaudifferenzen (z. B. bei Kathetometern und Kapillarelektrometern), der Ausschläge von Saitengalvanometern usw., geringer Abstände von Spektrallinien und der Stellung des Nonius bei feinen Längen- und Kreisteilungen verwendet man schwach vergrößernde Fernrohre, Mikroskope und Lupen. Wenn nur eine Teilung vergrößert abgelesen werden soll, ist es nicht erforderlich, eine Strichmarke in der Gesichtsfeldebene anzubringen. Dagegen ist dies nötig, wenn die Messung an einer Skala oder Trommelteilung am Ableseinstrument selbst auszuführen ist (Kathetometer). Bei den Meßmikroskopen und Komparatoren (Zeiss-Jena, Schuchardt & Schütte, Berlin, R. Fuess, Berlin-Steglitz, Askania-Werke, Berlin-Friedenau, C. Leiss, Berlin-Steglitz, A. Hilger, London, Hersteller von Mikroskopen) ist entweder das Objekt (die auszumessende Spektralplatte), der Mikroskoptubus oder eine Strichmarke im Okular durch eine sehr exakt geschnittene Schraubenspindel mit einer geteilten Meßtrommel senkrecht zur optischen Achse des Instrumentes verschiebbar. Dieser Teil ist sehr empfindlich und häufiger auf toten Gang zu prüfen. Jedenfalls mache man bei Differenzbestimmungen die beiden Einstellungen

[1]) Die Selbstherstellung von Spiegeln ist bei guter Bewegung der zu verspiegelnden Flächen eine einfache Operation. Vgl. S. 184; außerdem: Wood, Physical Optics, S. 281; v. Angerer, Hdb. d. Exp.-Physik Bd. I, 370 ff (sehr ausführliche Beschreibung), Miethe, Jahrb. d. Phot. 1913, 191; Kallenbach, Sammlung opt. Aufsätze, Verl. d. Zentralztg. f. Optik u. Mechanik, Berlin 1926; Manley, Phil. Mag. **4**, 1322. 1927; Lauch, Ann. Physik 74, 55. 1924.

[2]) Bezugsquellen: B. Halle, Berlin-Steglitz und die größeren optischen Werkstätten.

durch Bewegung der Schraube von derselben Seite aus. Objekte, die das Gesichtsfeld nicht ganz ausfüllen, kann man mikroskopisch mit Okularskalen oder Okularmikrometern ohne Bezifferung ausmessen, die man mittels eines Objektmikrometers (1 mm in 0,01 mm geteilt) mit der bei der Messung verwendeten Optik eicht. Zur sicheren Vermedung der Parallaxe bringt man über dem Okular eine kleine Lochblende von 2 mm oder bei senkrechten Skalenstrichen eine senkrecht zur Skala gerichtete Spaltblende an.

Für weniger exakte Messungen sind kleine, auf Glas geritzte Maßstäbe, die von den optischen Firmen geliefert und mit einer Lupe abgelesen werden, bequem, von denen man sich auf klaren Diapositivplatten einige Kopien anfertigt, die für laufende Arbeiten genau genug sind. Die Beleuchtung der auszumessenden Objekte darf nicht zu hell sein. Für Skalenablesungen bei Messungen im verdunkelten Raum muß die Beleuchtungsglühlampe gut abgeblendet sein und am besten die Skala indirekt nach diffuser Reflexion an einer geneigten mattweißen Fläche erleuchten, um störende Metallreflexe zu vermeiden.

Winkelablenkungen an Galvanometern, Elektrometern, Glasfadenmanometern und anderen Instrumenten mit Spiegelablesung werden mit schwach vergrößernden Fernrohren mit Strichmarke gemessen. Hierbei wird die Skala, die vorteilhaft in Spiegelschrift beziffert ist, gut so beleuchtet, daß möglichst wenig direktes Licht ins Auge des Beobachters gelangt[1]). Bei Versuchen mit den sehr lichtempfindlichen lichtelektrischen Zellen ist die Abblendung besonders gut durchzuführen. Hier sind Faden-Elektrometer und -Galvanometer mit Skala im Ablesemikroskop, bei denen die Beleuchtungslichtquelle vollständig eingebaut ist, vorzuziehen.

Das Fernrohr mit der Strichmarke ist sehr stabil zu montieren. Bei der Einstellung wird zunächst das Fadenkreuz für das beobachtende Auge scharf eingestellt, dann sucht man den kleinen Spiegel des Instrumentes, der durch die Skalenbeleuchtung erleuchtet ist, und verkürzt schließlich das Fernrohr, bis die Skala scharf erscheint. Die Empfindlichkeit des Instrumentes gibt man für 1 m-Skalenabstand vom Spiegel an, doch kann man die Messung bei ruhiger Aufstellung der einzelnen Teile durch vergrößerten Abstand der Skala und entsprechend stärkere Fernrohrvergrößerung verfeinern. Noch größere Ablesegenauigkeit bis auf etwa 0,001 mm auf der Skala kann man nach Möbius[2]) durch eine Interferenzmethode erreichen und dadurch die Empfindlichkeit normaler Galvanometer bei guter Ruhelage um etwa zwei Zehnerpotenzen erhöhen.

---

[1]) Milchglasskalen mit Beleuchtungseinrichtung sind von den optischen und elektrischen Firmen zu beziehen.

[2]) Physikal. Z. 24, 21. 1923.

Bei gröberen Messungen, speziell für Demonstrationszwecke, ist das Beobachten eines objektiven Lichtzeigers sehr bequem. Hierzu beleuchtet man den Spiegel mit einer kleinen Nitralampe mit gerader, senkrechter Leuchtspirale, die in einem Blech- oder Papprohr montiert ist, dessen Öffnung mit einer Linse von etwa 15 cm Brennweite verschlossen ist, so daß ein kleiner Scheinwerfer entsteht, der das Fadenbild nach Reflexion an den Galvanometerspiegel auf einer an der Wand angebrachten großen Skala entwirft. Lichtzeiger besonderer Form (V-, X-förmig usw.) kann man hell objektiv auf die Skala projizieren, wenn man das Zeichen hell auf dem klaren Grund, etwa als klares photographisches Negativ herstellt und es vor der Linse des erwähnten kleinen Scheinwerfers anbringt. Das Bild des beliebig geformten Glühfadens wird jetzt aber auf dem Galvanometerspiegel entworfen, vor dem noch eine Linse angebracht ist, die das Zeichen auf der Skala scharf abbildet[1]).

Lichtquellen. Die für optische, physiko-chemische Messungen in Betracht kommenden Lichtquellen lassen sich nach ihrer Verwendungsart einteilen: in Lichtquellen 1. für Beleuchtung von Objekten und Beobachtungsfeldern und 2. zur Untersuchung von Strahlungsumwandlungen. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind ihre Intensität, ihr Spektrum und ihre zeitliche Konstanz.

Zeitliche Konstanz ist nicht erforderlich bei allen Beleuchtungslampen und bei Beobachtungsfeldern, die in allen Teilen durch dieselbe Lichtquelle beleuchtet werden. Hierzu gehören polarimetrische, „subjektiv“ photometrische, refraktometrische und interferometrische Versuche. In diesen Fällen muß aber ein schneller Wechsel der Lichtintensität (wie es etwa bei den Amalgamlampen für die Cd- und Zn-Linien häufig vorkommt) möglichst vermieden werden. Dagegen muß die Lichtquelle zeitlich möglichst konstant bei den „objektiven“ photometrischen Methoden sein, wo die zu vergleichenden Intensitäten n a c h e i n a n d e r gemessen werden, und ebenso bei quantitativen, energetischen Untersuchungen des Spektrums und langdauernden, photochemischen Messungen. Man muß sich in manchen Fällen, besonders wenn Funken als Lichtquellen benutzt werden, mit einer integralen Konstanz begnügen.

Die Möglichkeit, eine Lichtquelle stets wieder in derselben Intensität reproduzieren zu können, ist angenehm, aber nicht immer erforderlich; dagegen unbedingt bei Lichtquellen, die als Normale dienen und beim Vergleich der Eigenschaften verschiedener Lichtquellen. Praktisch ist es möglich, auch mit nicht vollkommen konstanten Lichtquellen brauchbare

[1]) Weitere Spiegeleinstellungen für spezielle Zwecke vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 21.

quantitative Ergebnisse zu erhalten, wenn man sie in Intervallen, welche sich nach dem Grad der Inkonstanz richten, mit Normallampen vergleicht oder sie mittels photometrischer oder aktinometrischer Methoden indirekt an eine Normallichtquelle anschließt.

Normallampen. Die in Deutschland gebräuchliche Lichteinheit wird durch die HEFNER-ALTENECKsche Amylacetatlampe, die HEFNER-Kerze, dargestellt[1]). Sie ist von den meisten optischen Werkstätten zu beziehen und wird von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeicht. Sie brennt mit einer Flammenhöhe von 40 mm, die mit einem Visier einzustellen ist, und muß beim Gebrauch gut vor Luftzug bewahrt werden. Näheres bei LIEBENTHAL[2]), KOHLRAUSCH[3]) und BRODHUN[4]). Die Lichtstärke der Normalkerze ist etwas abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre und vom Luftdruck. Diese Unterschiede sind aber im allgemeinen zu vernachlässigen neben den Schwierigkeiten, die Lampe konstant in ihrer Höhe von 40 mm brennen zu lassen. Sie kommt bei modernen physiko-chemischen Versuchen weniger zur Bestimmung der Intensität der meist einfarbigen Lichtquellen, sondern mehr zur Eichung der Instrumente zur Messung der Strahlungsenergie in Frage. Sie strahlt nach GERLACH[5]) bei richtigem Brennen auf eine 1 m entfernte senkrechte Fläche 0,0000225 cal/cm²/sec.

Für Lichtmessungen ist häufig die Verwendung einer an die HEFNER-Kerze photometrisch angeschlossenen Kohlenfadenglühlampe als Zwischenlichtquelle bequem, die zunächst etwa 100 Brennstunden gebrannt haben muß, und dann mit konstanter Spannung, welche um etwa 10% unterhalb ihrer eigentlichen Betriebsspannung liegt, sehr lange konstant brennt. Elektrische Normallampen mit einfacher Form des Glühfadens werden von den optischen Werkstätten geliefert und von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt und vom Bureau of Standards[6]) geeicht.

Beleuchtungslampen. Zur Beleuchtung mikroskopischer und photometrischer Objekte kommt entweder Tageslicht, Gasglühlicht, elektrisches Glüh- oder Bogenlicht in Frage. Unter den elektrischen Glühlampen sind zur Beleuchtung von Vergleichsfeldern solche mit kurzer, fast punktförmiger Leuchtspirale zu empfehlen (mit Kondensor), die für Spannungen bis 12 Volt als Automobilscheinwerferlampen oder mit größeren Lichtstärken als Kino-Projektionslampen überall erhältlich sind. Die Lampen mit gerader Leucht-

[1]) Vgl. DZIOBEK, Z. angew. Ch. 41, 116. 1928.
[2]) Praktische Photometrie 1907, S. 111.
[3]) Praktische Physik. 16. Aufl., S. 425. Vgl. auch WEIGERT, Opt. Meth. S. 24.
[4]) BRODHUN, Hdb. d. Physik, Bd. XIX, S. 401; Erg. d. exakt. Naturw. 6, 238. 1927.
[5]) Physikal. Z. 14, 577. 1913.
[6]) Vgl. COBLENTZ, Bur. of Stand. Bull. 11, 87. 1914.

spirale sind direkt als spaltförmige Lichtquelle in Monochromatoren zu verwenden. Dasselbe gilt für die Wolfram- oder Tantal-Bandlampen[1]), die mit Wechselstrom hoher Stromstärke brennen, der auf niedrige Spannung transformiert wird. Wichtig wegen ihres Reichtums an infraroter Strahlung und wegen der gestreckten Form des Leuchtkörpers sind Nernst-Stifte[2])

Für die gasgefüllten Projektionslampen gilt im allgemeinen die Regel, daß die Lichtausbeute bei gleichem Wattverbrauch die Lichtausbeute und die wirksame Flächenhelligkeit der Leuchtspirale um so besser sind, je geringer die Betriebs-Spannung ist. So hat z. B. die für viele Zwecke sehr brauchbare Osram-Heim-Kinolampe zu 100 Watt bei 100—130 Volt eine Lichtausbeute von 16,5 Lumen/Watt, bei 30 Volt dagegen 23 Lumen/Watt.

Es ist nicht günstig, derartige Lampen dauernd mit der normalen Belastung brennen zu lassen. Die Lichtstärke wächst merklich mit Überbelastung, während die Lebensdauer stark abnimmt. Umgekehrt nimmt die Lebensdauer bei Unterbelastung bedeutend zu, während der Verlust an Lichtstärke nur gering ist. Mit einem Widerstand und Meßinstrument im Stromkreis kann man sich den speziellen Fällen bei der Beleuchtung anpassen.

Das Licht kann durch eine Milchglasscheibe diffus gemacht werden. Brauchbar sind hierfür auch die Osram-Opallampen mit Milchglaskugel. Bei Verwendung des durchlässigeren Mattglases ist zu beachten, daß es keine gleichmäßige Zerstreuung des Lichtes bewirkt. Es ist zu prüfen, ob dieser Fehler die Beleuchtung nicht verschlechtert.

Kohlenbogen. Die stärkste künstliche Lichtquelle mit einem kontinuierlichen Spektrum ist die Kohlenbogenlampe. Die Konstanz während kurzer Zeiten ist nicht gut, da die ganz automatischen Regulierwerke die Kohlen nur in Absätzen nachregulieren. Halbautomatisch regulierende Bogenlampen enthalten ein Uhrwerk, das die Kohlen im Tempo des Abbrennens nachschiebt. Ihre Konstanz ist, wenn das Uhrwerk auf die Stromstärke justiert ist, für kurze Zeitintervalle besser. Bei längeren Beobachtungen ist jedoch die integrale Konstanz und Reproduzierbarkeit der Strahlung bei den ganz automatisch regulierenden Bogenlampen im allgemeinen ziemlich gut. Für viele Zwecke genügen die gewöhnlichen Straßenbogenlampen mit Differentialregulierung, die häufig in alten Modellen billig zu haben sind, weil sie meistens jetzt durch die Flammenbogenlampen und

[1]) Vgl. Gehlhoff, Z. techn. Physik 1, 224. 1920.

[2]) Zu beziehen bei Zeiss-Jena, Hilger-London, Glasco-Lampen G. m. b. H., Berlin S 59.

Nitraglühlampen ersetzt sind[1]). Sehr angenehm sind selbstregulierende Lampen mit horizontaler, positiver Kohle, so daß das Licht des glühenden Kraters horizontal austritt (WEULE-Goslar, und die meisten optischen Werkstätten). Andere, auch größere Modelle sind bei den optischen und photographischen Firmen als Kinoprojektionslampen zu beziehen, doch muß darauf geachtet werden, daß die Bogenlampen mindestens mit der Stromstärke, für welche die Kohlen bestimmt sind, brennen, da sonst der weißglühende Kraterfleck in störender Weise um die Kohle herumwandert. Die Helligkeit des Kraters beträgt bei einer schwarzen Temperatur von 3500° etwa 180 HK/mm², hiernach kann man die ausgestrahlte Energie einigermaßen schätzen. Bogenlampen mit eingeschlossenem Bogen, die bei verminderter Luftzufuhr einen viel sparsameren Kohlenverbrauch haben, brennen nicht sehr konstant.

Als eine gute Lichtquelle ist die Wolfram-Bogenlampe oder Wolfram-Punktlampe (englische Bezeichnung Pointilite-Lampe), welche in Deutschland von der OSRAM-Gesellschaft hergestellt wird, zu empfehlen, da sie eine praktisch vollkommen gleichmäßige Leuchtfläche von 1,2 mm Durchmesser für das kleine und bis 6 mm für die großen Modelle darstellt, die einer schwarzen Temperatur von etwa 2500° entspricht. Man schalte ein Amperemeter in den Stromkreis und belaste die Lampe mit der Stromstärke, die auf den Fassungen angegeben ist. Unterbelastung ist ungünstig. Ihre Brauchbarkeit ist zeitlich durch die fortschreitende Dunkelfärbung der inneren Glaswand durch Zerstäubung begrenzt.

Lichtquellen mit diskontinuierlichem Spektrum erzeugt man durch Einführen von Salzdämpfen in nichtleuchtende Flammen, mittels Metall-Lichtbogen, Funken und Entladungen in Vakuumröhren. Die bequemste monochromatische Lichtquelle ist die Natriumflamme. Wo man nur eine mäßige Stärke reinen Lichtes bedarf, wird sie mittels eines Bunsenbrenners hergestellt, in welchem Chlornatrium verdampft. Das Kochsalz muß vor der Anwendung auf Rotglut erhitzt werden, weil es sonst infolge der Ausdehnung der eingeschlossenen Mutterlauge zerspringt. Man verwendet aus diesem Grunde häufig an Stelle des Chlorids das Carbonat, Phosphat und Hydroxyd. Zum Einführen des Salzes kann man[2]) mit Vorteil eine durchlochte Scheibe aus dünnem Asbestpapier verwenden. Das mit einem Korkbohrer gebohrte Loch muß so groß sein, daß der äußere Mantel der Flamme seinen Rand, der vorteilhaft etwas faserig ist, bespült. Um den Rand des Loches wird das Natriumsalz aufgestreut, welches schmilzt, sich kapillar in das Asbestpapier

[1]) LUTHER u. WEIGERT, Z. physikal. Ch. 53, 301. 1903.
[2]) Nach REED, Z. Instr. 12, 165. 1895.

hineinzieht und verdampft. Die Asbestpapierscheibe liegt auf einer mit größerem Loch versehenen Asbestpappenplatte auf, die von drei Drähten getragen wird. Diese sind an einer Hülse befestigt, die auf dem Brennerrohr sitzt (Fig. 593). Einen sehr brauchbaren Natriumbrenner, der eine breite Flamme hat, in welche das Salz mittels eines getränkten Bimssteinstückchens

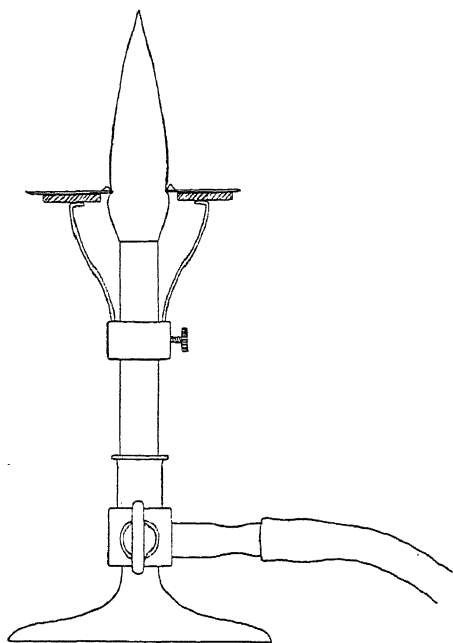
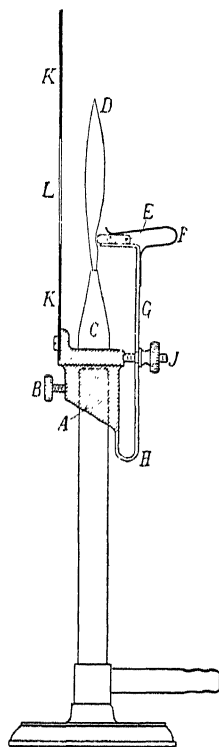



Fig. 593. Fig. 594.

Natriumbrenner

eingeführt wird, stellt Zeiss her (Fig. 594). Andere Spektrallampen[1]) sowie eine Anordnung zum kontinuierlichen Einführen der Salzlösungen in die Flamme bei Manley[2]).

In sehr einfacher Weise kann man die Zerstäubung der Salzlösung durch entwickelten Wasserstoff bewirken, wenn man sie mit etwas verkupfertem Zink und Salzsäure in den gläsernen Zerstäuber (Fig. 595) gibt, den man über den Brenner steckt[3]). Sehr intensive Flammen erhält man durch Einführen

[1]) Vgl. Ch. Ztg. 30, 704 u. 835. 1906.

[2]) Physikal. Ber. 5, 472. 1924.

[3]) Z. physikal. Ch. 57, 641. 1907.

der Salze in die Gebläse- oder Knallgasflamme (BECKMANN[1]). WOOD[2]) schlägt vor, mit einem Drahtnetz ein Stückchen von einem Auerstrumpf mit einigen Körnern Kochsalz in eine gewöhnliche Bunsenflamme zu bringen; die Natriumlinien erscheinen dann, allerdings nur für kurze Zeit, so hell wie in der Knallgasflamme. Rotes und grünes Licht erhält man auf gleiche Weise mit Lithium- oder Thalliumsalzen. Letztere sind giftig und dürfen nur unter dem Abzuge erhitzt werden.

Vakuumlichtbogen sind neben den gefärbten Flammen die bequemsten diskontinuierlichen Lichtquellen. Unter diesen hat der Quecksilberlichtbogen in Quarzbrennern bei weitem die größte Bedeutung, weil er eine auch für den Ungeübten fast so bequem zu handhabende Lichtquelle wie Kohlebogen und Glühlampen darstellt. Sein großer Vorteil vor fast allen anderen Lichtquellen, die ihn besonders für quantitative photochemische Versuche geeignet macht, ist 1. die Möglichkeit, ihn ohne weitere Wartung (die Quecksilberelektroden bleiben unverändert) selbst wochenlang brennen zu lassen, 2. seine gute zeitliche Konstanz, 3. der Reichtum an ultravioletten Strahlen und 4. die leichte Isolierung einzelner intensiver Liniengruppen durch einfache Lichtfilter. HERAEUS und die QUARZLAMPENGESELLSCHAFT in Hanau liefern Quarzbrenner in verschiedenen Formen für Gleich- und Wechselstrom[3]). Für Laboratoriumszwecke werden von der ersten Firma Brenner auf bequemen Stativen montiert (Fig. 596), welche in senkrechter und horizontaler Stellung gebraucht werden können. Das eigentliche Brennerrohr ist an der einen Seite flachgedrückt, um die Strahlung auch in der Längsrichtung austreten zu lassen. Die Zündung erfolgt durch Kippen, bis das Quecksilber an den beiden Elektrodengefäßen zusammenläuft, und Zurückkippen, wobei sich der Bogen bildet. Die normalen Quarzbrennerrohre haben auf der Kathodenseite (— Pol) eine engere Einschnürung, in der der Meniskus des Quecksilbers während des Brennens verbleiben muß, was durch die Kühlbleche an den Elektrodengefäßen erreicht wird. Die unbedingt erforderliche richtige Schaltung erkennt man an dem tanzenden, intensiv leuchtenden Kathodenfleck in dieser Kapillare. Die Brenner müssen mit

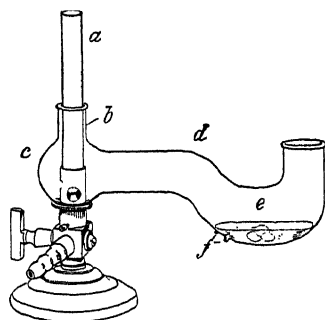



Fig. 595. Brenner für Flammenfärbungen durch Salze.

[1]) Z. physikal. Ch. 35, 340. 1900.
[2]) Researches in Physical Optics II, 154. 1919.
[3]) Für Wechselstrom auch HUGERSHOFF-Leipzig. Vgl. auch Physikal. Ber. 6, 932. 1925.

Vorschaltwiderstand gebrannt werden, der so einzuregulieren ist, daß bei der Zündung nicht mehr als 6 Ampere hindurchgehen. Eine größere Selbstinduktionsspule im Stromkreis sorgt für ruhigeres Brennen. Die Klemmspannung gleich nach der Zündung beträgt nur etwa 20—30 Volt, und der Lichtbogen erfüllt das ganze Brennerrohr (Fig. 1 der Tafel II). Sie steigt bei allmählicher Erwärmung der Elektrodengefäße bis etwa 70 Volt für den 110-Volt-Brenner, und bis etwa 150 Volt für den 220-Volt-Brenner, und die Stromstärke sinkt auf 3—4 Ampere. Hierbei zieht sich der Bogen zu einem schmalen, intensiv leuchtenden Faden zusammen (Fig. 2 der Tafel II), den man mit einem beliebigen dunkelgefärbten Glas beobachten kann. Der Vorschaltwiderstand muß beim Einbrennen der Lampe allmählich so reguliert werden, daß er beim Dauerbetrieb den Rest der Spannung mit übernimmt. Bei sorgfältiger Behandlung haben die Quarzbrenner eine Lebensdauer von vielen tausend Brennstunden. Nach etwa 1000 Stunden fängt das Quarzrohr an, sich etwas dunkel zu färben, wodurch besonders die Ausbeute an ultravioletten Strahlen wesentlich verringert wird. Für das sichtbare Spektrum sind sie aber noch weiter brauchbar. HERAEUS und HUGERSHOFF übernehmen die Regenerierung dunkel gewordener Quarzrohre. Näheres bei KÜCH und RETSCHINSKI[1]) und in den Gebrauchsanweisungen von HERAEUS.

Fig. 596. Quarz-Quecksilberlampe von HERAEUS.

Vor der Benutzung muß das Brennerrohr t etwas Alkohol gereinigt werden, da es durch eingebrannte Staubteilchen vorzeitig verschlechtert wird. Falls durch einen Stromstoß die Lampe verlöscht, soll sie erst nach fast vollständiger Abkühlung wieder gezündet werden. Wegen der starken physiologischen Wirkung der ultravioletten Strahlen auf Augen und Haut muß die Lampe in einem Gehäuse oder in einem Abzug brennen. Jedenfalls hüte man sich auch nur bei kurzen Beobachtungen, ohne einen Glasschutz den Brenner zu betrachten, da schon nach wenigen Sekunden schmerzhafte Augenentzündungen entstehen können.

Die Konstanz des Brenners ist bei konstant gehaltener Spannung an den Elektroden, besonders wenn er mit einer eigenen Akkumulatorenbatterie

[1]) Ann. Physik 20, 563. 1906.

gespeist wird, und wenn er so eingebaut ist, daß die Temperatur in seiner Umgebung stationär bleibt, zeitlich recht gut. Man kann mit einer Intensitätsschwankung von etwa 10—20 % rechnen. Das Spektrum der Quecksilberlinien ist in Fig. 3 der Tafel II wiedergegeben. Die wichtigsten Liniengruppen, welche sich leicht mit Filtern isolieren lassen, sind die gelbe bei 577 bis 579, grüne bei 546, blaue bei 434 bis 436, violette bei 405 bis 411 und die ultraviolette Gruppe bei 366 mμ, die auch noch durch gewöhnliches Glas hindurchgehen. Die kurzwelligeren Spektralgebiete, unter denen besonders die Gruppe bei 313, 303 und 254 mμ wichtig sind, werden nur durch Quarz ohne wesentliche Schwächung hindurchgelassen. Die „Uviollampen" von SCHOTT UND GENOSSEN, Jena, erlauben wegen der langen Uviolglasröhren bei der Beleuchtung optischer Instrumente nur eine ungünstige Lichtausbeute[1]).

Für spezielle photochemische Zwecke werden von HERAEUS Quarzlampen hergestellt, mit denen sich eine besonders gute Strahlungsausbeute erreichen läßt. Ebenso lassen sich mit einfachen Laboratoriumshilfsmitteln günstige Formen für die Quecksilberbögen, die das Reaktionsgefäß mantelartig umhüllen, herstellen[2]).

Um die Lücken besonders im sichtbaren Spektralgebiet mit starken Linien auszufüllen, werden von HERAEUS Quarz-Amalgamlampen hergestellt, welche neben den Hg-Linien noch Zink, Cadmium, Blei und Wismutlinien zeigen. Besonders die Zink-Cadmium-Amalgamlampen sind zu empfehlen. Die Brenner zeigen aber für die Amalgamlinien keine so gute Konstanz wie für die Quecksilberlinien. Sie sind für photometrische und polarimetrische Messungen, sowie zur Eichung von Spektroskop-Skalen geeignet. Ihr Spektrum ist in Fig. 3 der Tafel II wiedergegeben.

Die wichtige Resonanzlinie des Quecksilbers bei 253,6 mμ wird in großer Intensität nur von dem kalten Quecksilberdampf ausgestrahlt. Das Brennerrohr muß durch Anblasen mit Gebläseluft oder durch Wasserkühlung in einem Quarzzylinder dauernd gekühlt und der Bogen durch einen Elektromagneten gegen die Vorderwand des Brennerrohrs angedrückt werden[3]).

Unter den hauptsächlich für Reklamezwecke hergestellten „Leuchtröhren" sind die rotgelben Neonröhren wegen des komplizierten Spektrums

---

[1]) Anweisung zur einfachen Herstellung von Glas-Quecksilberlampen bei WOOD, Physical Optics, New York 1919, S. 14.

[2]) Vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 330; COEHN-JUNG; Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr. III, S. 13.

[3]) WOOD, Res. in Phys. Opt. 1919, II, S. 119; cit. nach KERSCHBAUM, Electrician, London 72, 1074. 1914; CARIO u. FRANCK, Z. Physik 17, 205. 1923; MARSHALL, J. Am. chem. Soc. 49, 2765. 1927; LENARD, Hdb. d. Exp.-Physik, Bd. XXIII, 2, 909. 1928.

für Versuche mit einfarbigem Licht wenig geeignet, dagegen sind die neuesten Na- und Cd-Röhrenlampen für viele Zwecke gut brauchbar[1]).

Eine Cadmiumlampe, welche im Rot bei 643,8, im Grün bei 508,6 und Blau bei 480 praktisch reines Licht liefert, empfiehlt Lowry[2]).

Eisenbogenlampe. Für spektrographische Aufnahmen ist der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden aus gewöhnlichem Schmiedeeisen von 5 bis 7 mm Stärke eine bequeme Lichtquelle. Der Reichtum an ultravioletten Linien (vgl. das Spektrum, Fig. 4 der Tafel II) ist sehr groß, der Bogen brennt aber recht inkonstant. Die normale Bogenlänge beträgt etwa 6 mm und die Stromstärke 5—6 Ampere. Der Lichtpunkt muß durch Nachregulieren der Elektroden an seinem Ort erhalten werden, was durch Projektion auf einen weißen Schirm mit einer einfachen Sammellinse und Einstellen auf die unveränderte Lage dieses Bildes leicht erreicht werden kann. Eine einfache, selbstregulierende Fe-Lampe bei Andrich und Le Blanc[3]).

Durch Aushöhlen der Achse der positiven Kohle einer gewöhnlichen Kohlenbogenlampe und Ausstopfen der Höhlung mit einem „Docht", welcher ein Metallsalz mit charakteristischen hellen Linien enthält, kann man diese im Bogenspektrum sehr intensiv erhalten. Die Natriumlinie erhält man nach Lowry[4]) besonders bequem, wenn man in den ausgehöhlten Kohlen einen dünnen Glasfaden anbringt.

Funken. Elektrische Funken werden als Lichtquellen für das Ultraviolett meist als Kondensatorfunken mit Flaschen- oder Plattenkondensatoren verwendet. Für photochemische Zwecke kommen hier besonders die Funken zwischen Zink-, Aluminium- und Magnesiumelektroden in Betracht, weil diese einige sehr starke Liniengruppen enthalten, die im Spektrum so weit auseinanderstehen, daß sie leicht mit weitgeöffneten Monochromatorspalten isoliert werden können. Um die für photochemische Zwecke notwendige große Energie mit diesem Funken zu erreichen, sind sehr starke Induktorien oder transformierter Wechselstrom erforderlich (E. Warburg[5]), Andrich und Le Blanc und Andrich[6]). Wenn die Untersuchung des Funkenspektrums selbst das Problem ist, lassen sich keineall gemeine Regeln für die Erzeugung der Spektren geben, da sie je nach der Erregungsart verschieden sind[7]).

[1]) Privatmitteilung der Studien-Gesellsch. für elektr. Beleuchtung m. b. H., Berlin O 17.

[2]) Trans. Faraday Soc. 10, Teil 1, 1914.

[3]) Z. wiss. Phot. 15, 185. 1913.

[4]) Phil. Trans. 1913 (A) 212.

[5]) Ber. Berl. Akad. 1911, 747; Z. Elektrochem. 27, 138. 1921; vgl. Coehn l. c. S. 17.

[6]) Z. wiss. Phot. 15, 185. 1913; Andrich, Diss. Leipzig 1915, S. 28.

[7]) Vgl. Joos, Anregung der Spektren, Hdb. d. Exp. Physik XXI, 1927.

Zur Untersuchung von Absorptionsspektren im kurzwelligen Spektralgebiet kommt es darauf an, die Linien möglichst zahlreich und gleichmäßig über das ganze Ultraviolett verteilt zu haben. Hierfür ist außer dem Eisenbogen auch der Fe-Funken geeignet (Fig. 4 der Tafel II). Wegen der großen Empfindlichkeit der photographischen Platten kommt man hier meistens schon mit mittelgroßen Röntgeninduktoren aus, die am besten mit einem rotierenden Quecksilberunterbrecher (Leuchtgasunterbrecher sind vorzuziehen) betrieben werden. Der Unterbrecherfunken muß durch einen parallel zum Unterbrecher zu schaltenden Kondensator, der meistens mit dem Induktor verbunden ist, gelöscht werden.

Kontinuierliches Spektrum im Ultraviolett. Besonders vorteilhaft ist eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Grund, um auch ganz feine Absorptionslinien und Bänder untersuchen zu können. Die Anordnung hierfür ist bei HENRI[1]) beschrieben, der einen Aluminiumfunken unter Wasser erzeugt, wodurch ein weit ins Ultraviolett reichendes, kontinuierliches Spektrum erzeugt wird[2]). HENRI und SCHÖN[3]) empfehlen einen Al-Cu-Funken unter Wasser. GERLACH und KOCH[4]) zerstäuben einen dünnen Metalldraht mit einer hohen Spannung. WINTER[5]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Strahlung der Quecksilberlampe, wenn sie bei hoher Temperatur brennt, neben dem Linienspektrum einen für spektrophotometrische Aufnahmen sehr geeigneten kontinuierlichen Grund im ganzen Ultraviolett enthält (Fig. 5 der Tafel II). Es ist dies wohl die bequemste Methode zur Erhaltung eines kontinuierlichen Grundes, neben dem die intensiveren Linien nicht sehr stören. Das ganz kontinuierliche Spektrum weißglühender NERNST- und Nitralampen kommt im Ultraviolett nur bis etwa 300 mμ in Betracht.

Ein zwischen 330 und 195 mμ praktisch vollkommen strukturfreies Spektrum erhält man beim Betrieb eines mit Wasserstoff gefüllten Entladungsrohres mit großer Stromstärke bis 0,5 Ampere. Aus einem angesetzten Quarz- oder Flußspatfenster tritt die kontinuierlich ultraviolette

[1]) Physikal. Z. **14**, 516. 1913. J. Physique Rad. (6), **3**, 182. 1922; Études de Photochimie, Paris 1919, S. 9.

[2]) Ausführl. Beschreibung bei HOWE, Physic. Rev. (2) 8, 680. 1916; SCHMID, Ann. Physik (4) **63**, 272. 1920; SINGELEN, J. Am. chem. Soc. **49**, 2510. 1927; Bureau of Standards, Scient. Pap. Nr. 440; LENARD, Hdb. d. Experimental-Physik XXIII, S. 67. 1928. COEHN-JUNG, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr. III, 10. 1929. Energieverteilung: WYNEKEN, Ann. Physik **86**, 1074. 1928.

[3]) HENRI u. SCHÖN, Z. Physik **49**, 774. 1928.

[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 696. 1922.

[5]) Z. wiss. Phot. **22**, 34. 1922.

Strahlung mit großer Intensität aus. (Zu beziehen bei C. LEISS, Berlin-Steglitz)[1].

Die folgende Tabelle enthält die für die optischen Messungen in Betracht kommenden monochromatischen Lichtquellen, nebst Angabe der leicht isolierbaren Spektralgebiete.

Farbe	$\lambda\,(m\mu)$	Metall	Lichtquelle
Rot	670,8	Li	Flamme, Dochtkohle
	643,8	Cd	Cd-Bogen; Cd-Amalgam-Lampe
	634,4	Zn	Zn-Amalgam-Lampe
Gelb	589,3	Na	Flamme, Dochtkohle, Leucht-[röhre
	577/79	Hg	Hg-Bogen
Grün	546,1	Hg	Hg-Bogen
	535	Tl	Flamme, Dochtkohle
	508	Cd	Cd-Bogen; Cd-Amalgam-Lampe
Hellblau	480,0, 467,8	Cd	Zn-Cd Amalgam-Lampe
	481,1, 472,2, 468,0	Zn	
Dunkelblau	434—436	Hg	Hg-Lampe
Violett	405—411	Hg	Hg-Lampe
Ultraviolett	365—366	Hg	Hg-Quarzlampe
	313	Hg	Hg-Quarzlampe
	303	Hg	Hg-Quarzlampe
	280, 285, 292	Mg[2]	Mg-Funken
	253,6	Hg	Hg-Quarzlampe
	241, 250, 256, 261	Zn[2]	Zn-Funken
	203, 206, 209, 210, 214	Zn[2]	Zn-Funken

Lichtfilter und Strahlenfilter sind bei den meisten optischen Methoden unentbehrlich. Sie sind in vielen Fällen ein bequemes und wohlfeiles, häufig sogar das einzig brauchbare Hilfsmittel, das gemischte Licht der Lichtquelle spektral zu reinigen. Sie sollen möglichst den optischen Strahlengang der

---

[1]) Genaue Beschreibungen bei GEHRKE u. LAU, Ann. Physik **76**, 675. 1925; HOPFIELD u. LEIFSON, Physic. Rev. **25**, 716. 1925; TEUGEY u. GERKE, J. Am. chem. Soc. **48**, 1838. 1926; BATES u. TAYLOR, J. Am. chem. Soc. **49**, 2440. 1927; BERG u. STEINER, Z. Physik **45**, 337. 1927; Z. Elektrochem. **34**, 657. 1928; COEHN-JUNG, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr., Bd. III, 11. 1929.

[2]) Vgl. E. WARBURG, Ber. Berl. Akad. **1918**, 308.

gesamten Anordnung nicht stören und keine unerwünschte Linsenwirkung ausüben. Man bringt die Filter am besten in der Nähe der Pupillen an, da sie dann in der Gesichtsfeldebene nicht abgebildet werden, schaden kleine Fehler nicht viel. Die Lage der Pupillen muß man nach S. 819 ermitteln. Man unterscheidet Flüssigkeitsfilter und Trockenfilter. Die ersten sind sehr leicht zu variieren und den speziellen Zwecken anzupassen, sind aber im Gebrauch wegen der Zerbrechlichkeit der Küvetten häufig nicht angenehm. Für transportable, optische Instrumente kommen nur Trockenfilter in Frage.

Filtergefäße. Als Gefäße für Flüssigkeitsfilter sind die LEYBOLDschen Tröge in den verschiedensten Formen überall im Handel zu haben (Hersteller: HELLIGE & Co., Freiburg i. B.). Sie sind in der Hitze mit einer Emaillemasse verkittet und für fast alle Flüssigkeiten zu verwenden. Je nach dem Verwendungszweck benutzt man Tröge, die mit guten beiderseits geschliffenen Spiegelglasplatten abgeschlossen sind oder man begnügt sich mit einer etwas billigeren Sorte, mit Tafelglas-Platten. Auf „Planparallelität" im optisch strengen Sinne, wie sie etwa für interferometrische Versuche erforderlich ist, können die Gefäße keinen Anspruch machen.

Für ihre Verwendung als Filterküvetten stört das nicht viel, wenn sie sich an der richtigen Stelle im Strahlengang befinden. Dagegen müssen sie bei Absorptionsmessungen mit Vorsicht benutzt und vorher genau ausgemessen werden. Die Tröge sind sehr empfindlich gegen leichte Stöße (Umfallen), und es ist deshalb, besonders bei solchen mit einer schmalen Grundfläche, vorteilhaft, sie mit Klebwachs auf eine größere Glasplatte zu kitten, auf der sie sicher stehen, oder sich kleine Gestelle aus Blech oder Pappe anzufertigen. Sie dürfen mit Bichromat nur kurz gereinigt werden, da es den Kitt zerstört. Ebenso sind sie gegen oxydierende Gase, wie Chlor und Brom, nicht lange haltbar. Die „säurefesten" Tröge haben diesen Nachteil nicht. Filterlösungen, besonders konzentrierte Lösungen anorganischer Salze, müssen nach der Benutzung sofort aus den LEYBOLDschen Küvetten entleert werden, da sie beim Auskristallisieren leicht die Fugen sprengen können. Farbstoffreste, welche oft hartnäckig in den Fugen verbleiben, kann man in einigen Fällen mit Alkohol leichter entfernen als mit Wasser. Im unbenutzten Zustand bewahrt man die Küvetten gut gereinigt trocken oder unter Wasser auf.

Man kann sich kleine Filtergefäße und Absorptionsküvetten selbst herstellen[1]). Hierzu biegt man einen Glasstab in die gewünschte Form, kittet ihn flach auf eine Platte, die als Handhabe dient (ein ebenes Brettchen),

[1]) Über Schneiden, Schleifen, Bohren usw. von Glas vgl. v. ANGERER, Technische Kunstgriffe, Samml. Vieweg, Nr. 71, Braunschweig 1924, u. Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. I, S. 360 ff.

und schleift zunächst die eine Seite mit Schmirgel auf einer Platte von Gußeisen an. Hat man eine zusammenhängende Schliffläche erreicht, so wird der Glasstab abgelöst, mit der geschliffenen Seite an den Träger gekittet, und an der anderen Seite ebenso abgeschliffen. Nun wird der fertige Rahmen zwischen zwei ebene Glasplatten, am besten dünnes Spiegelglas[2]) gelegt, das Ganze durch eine federnde Zange zusammengehalten und vorsichtig erwärmt, bis Siegellack darauf augenblicklich schmilzt. Man fährt nun mit einem dünnen Stück weißen Siegellacks die Fugen von außen entlang, wobei der schmelzende Lack sich sofort kapillar in die Fugen zieht, ohne daß ein Überschuß ins Innere zieht, und läßt, nachdem alle Fugen sich fehlerfrei gefüllt haben, erkalten. Fig. 597 zeigt eine derartige Zelle. Sie wird mit einer feinen Pipette gefüllt und kann ohne besondere Vorsicht

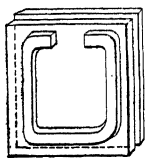
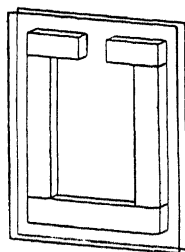



Fig. 597. Fig. 598.

Selbst herstellbare Küvetten.

gehandhabt werden, da die Flüssigkeit nicht aus der engen Öffnung ausfließt. Rascher, aber nicht ganz so sauber, kann man auch größere Absorptionsgefäße herstellen, wenn man an Stelle des abgeschliffenen Glasringes einzelne Glasstreifen nimmt (Fig. 598). Weitere Kitte S. 178. Bei Benutzung von organischen Flüssigkeiten kittet man die Gefäße mit Fischleim (Syndetikon) oder einem Brei aus Zinkoxyd und Wasserglas. Die Randrinne gießt man zur vollständigen Dichtung noch mit Picein aus. Zur Herstellung sehr dünner Flüssigkeitsschichten bekannter Dicke preßt man zwei gut ebene Glas- oder Quarzplatten mit einer Zwischenlage von dünnen Glimmerringen (Söderberg[3]) oder von Platindrahtringen ohne oder mit einem geeigneten Kitt zusammen. Von Zeiss-Jena werden derartige Küvetten mit Präzisionsringen von wenigen μ Dicke hergestellt[4]). Sie entsprechen den Quarzkammern für den Kardioid-Kondensor für Ultramikro-

---

[1]) Deutsche Spiegelglas A.-G. Alfeld a. d. Leine.

[2]) Ann. Physik 41, 387. 1913; Wahl, Z. physikal. Ch. 84, 10. 1913; Henri, J. Physique Rad. 3, 183. 1922.

[3]) Vgl. Ley u. Volbert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2129. 1926; Fromherz u. Menschick, Z. physikal. Ch. (B) 3, 7. 1929.

skopie (S. 898). Druck-Küvetten beschreibt E. Warburg[1]). Wenn es sich um Flüssigkeiten oder Gase handelt, die die normalen Kitte angreifen, müssen besondere Dichtungsmittel verwendet werden. Für Chlorgefäße eignet sich das perchlorierte Naphthalin „Perna" (Auergesellschaft, Berlin) und auch ein Gemisch von einem Teil weißen Wachs und einem Teil Kolophonium. Von starkem Alkali werden alle Kitte angegriffen.

Weite Rohre von einigen Zentimetern Dicke mit aufgeschmolzenen geschliffenen Abschlußplatten für Filtergefäße und andere Zwecke werden von Schott & Gen., Jena, und Hilger, London, hergestellt. Im Laboratorium läßt sich das Verschmelzen von Röhren mit ebenen Platten nur mit Quarzglas leicht ausführen, indem man die Ränder mit dem Knallgasgebläse verschmilzt. Das Rohr kann hier aus dem billigeren trüben Quarzgut bestehen. Bergkristallplatten zerspringen beim Aufschmelzen. Schließlich kann man auch kittlose Filtergefäße, an die keine besonderen optischen Anforderungen gestellt werden, aus flachen Flaschen oder dosenförmigen Glasgefäßen herstellen, die man in ein größeres mit Platten verschlossenes Wassergefäß hineinhängen muß, um die Fehler der optisch schlechten Flaschenoberfläche zu vermindern.

Zur Abhaltung der unerwünschten Wärmestrahlen der Lichtquellen sind häufig dicke Wasserschichten im Strahlengang erforderlich. Man läßt sich am besten vom Klempner Blechkästen mit Rohren zum Durchfluß des Wassers machen, die mit dicken Spiegelglasplatten verschlossen sind. Sehr dicke Wasserschichten kann man mit den gewöhnlichen Aquariumströgen herstellen, wenn man auf die beiden gegenüberliegenden Glaswände außen an den Stellen, wo die Strahlung hindurchtritt, Glasscheiben in der Art der Fig. 598 ankittet. Man stellt dadurch zwei Küvetten von etwa 5 mm Dicke her, die dauernd mit Wasser gefüllt bleiben müssen. Den Wasserabfluß besorgt ein Heber mit konstantem Niveau. Filtergefäße aus Porzellan mit Gummidichtung für die Abschlußplatten liefert Zeiss in Jena.

Absorptions- und Filtergefäße mit aufschraubbaren Verschlußplatten, auch für variable Schichtdicken, stellen die meisten optischen Firmen als Präzisionsküvetten her. Gleichfalls für variable Schichtdicken einstellbar ist das für spektrographische Messungen viel verwendete Balyrohr[2]), Fig. 599, das aus zwei mittels eines Gummischlauches bei D flüssigkeitsdicht ineinander verschiebbaren Glasröhren besteht, auf denen Quarzplatten je nach

[1]) E. Warburg, Ber. Berl. Akad. 1912, 219; 1914, 877; vgl. Weigert, Opt. Meth. S. 51.

[2]) Baly u. Desch, J. chem. Soc. London 85, 1039. 1904.

dem Lösungsmittel mit weißem Siegellack (für Wasser) oder Syndetikon (für organische Lösungsmittel) aufgekittet sind. Die Schichtdicke wird an einer am weiten Rohr aufgeätzten Teilung linear oder logarithmisch abgelesen. (A. HILGER, London; ZEISS-Jena; R. GOETZE, Leipzig, und andere Glasbläsereien). Als Präzisionsküvetten sind die einfachen BALYrohre mit Gummidichtung nicht verwendbar. Hierfür liefert ZEISS-Jena und FUESS-Berlin-Steglitz nach dem Vorschlag von SCHEIBE einen Satz Glasringe von logarithmisch abgestufter Dicke, die mit geschliffenen Quarzplatten durch Anpressen verschlossen werden.

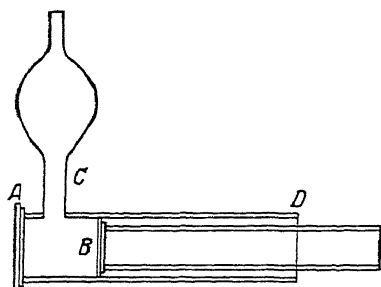



Fig. 599. BALY-Rohr.

Die **Farbstoffe für Filterzwecke** müssen möglichst lichtecht sein, da die Filter häufig in unmittelbarer Nähe der Lichtquelle angebracht werden (Filterrot, -grün, -blau, -blaugrün usw. bei HÖCHST). Die richtige Konzentration der gefärbten Lösung für die gewünschte Filterwirkung ermittelt man empirisch oder nach HÜBL[1]) aus dem Extinktionsspektrum (LANDOLT-BÖRNSTEIN 1924, S. 902). Eine Übersicht über die Absorptionsverhältnisse einiger für Filterzwecke geeigneter farbiger Stoffe gibt WOOD[2]).

Untern den **Trockenfiltern** sind nur farbige Glasplatten praktisch vollkommen lichtecht. Es ist vorteilhaft, eine möglichst große Sammlung gewöhnlicher Buntgläser zu besitzen. Zahlreiche optische Farbgläser mit gut definierten Absorptionseigenschaften liefern SCHOTT & GEN., Jena. Die Liste der Farbgläser enthält ausführliche Angaben über die Absorptionsspektren in Tabellen und Diagrammen, nach denen man sich die für die gewünschten Filterzwecke erforderlichen Dicken der Farbplatten leicht berechnen kann.

Bei Kombination mehrerer Gläser als Lichtfilter kann man sie, um Reflexionsverluste an den Glasflächen zu vermeiden,. alle in eine Küvette mit Wasser oder besser Xylol einstellen.

Bei Versuchen im Gebiet der unsichtbaren Strahlen hat auch die Filterwirkung von „farblosem" Glas eine große Bedeutung. Das gewöhnliche Fenster-, Spiegel- und Geräteglas läßt die Liniengruppe des Hg-Bogens bei 366 mμ

---

[1]) Die photograph. Lichtfilter, Halle 1910; Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr., Bd. VIII, S. 77 ff. 1929; WEIGERT, Opt. Meth. S. 56.

[2]) WOOD, Physical Optics, S. 16. Wiedergegeben bei WEIGERT, Opt. Meth. l. c.

noch ungeschwächt hindurch. Weiter nach dem kurzwelligen Ultraviolett nimmt die Absorption sehr schnell zu. Eine größere Anzahl von Spezialgläsern sind auch für dieses Gebiet bei etwa 260 mμ in dünnen Schichten durchlässig[1]). Für Versuche mit noch kürzeren Wellenlängen kommt nur Quarzglas bis etwa 220 mμ), Bergkristall und Flußspat in Betracht.

Im langwelligen Ultraviolett absorbieren die farblosen oder schwach gelblich gefärbten schweren Flintgläser und die Gläser GG 1—5 von SCHOTT-Jena und die starken bleihaltigen Röntgenschutzgläser in dicker Schicht.

Im Infrarot absorbieren die meisten Gassorten stark[2]).

In unbegrenzter Variation kann man sich Trockenfilter durch Übergießen von farblosen, gut gereinigten Glasplatten mit gefärbter Gelatine herstellen (Anleitung bei HÜBL, l. c., mit Angaben über systematische Einstellung der Farbdichte, und in den Anweisungen der HOECHSTER FARBWERKE). Einfacher kann man sich Gelatinefilter herstellen, indem man ausfixierte photographische Trockenplatten oder unbrauchbare Negative, die man mit einem photographischen Abschwächer (FARMERscher Abschwächer, Permanganat) vom Silber befreit hat, in einer wässerigen Farbstofflösung badet. Es ist aber schwierig, die Farbwirkung im voraus zu bestimmen. Klare Gelatineplatten sind sehr geeignet zur Herstellung von schwarzen und farbigen Zeichnungen für Projektionen. Schwarze Ausziehtusche haftet besser an sauberen Glasoberflächen. Dünne Gelatinefolien stellt man sich durch Gießen der 6%igen Gelatinefarbstofflösung auf nivellierten, gut gereinigten Platten her, welche vorher mit einem Unterguß von 4%igem Kollodium versehen waren. Nach dem Trocknen der Gelatineschicht wird, um glatte Folien zu erhalten, eine zweite Kollodiumschicht darübergegossen. Nach dem vollständigen Trocknen wird die Folie durch scharfe Messerschnitte an den Rändern vom Glase abgelöst.

Gelatinefilter können in verschiedensten Färbungen von der Lichtfilterfabrik „LIFA" in Augsburg und durch die KODAK-Co., London („Wratten-Light-Filters"), bezogen werden. Ihre optischen Eigenschaften sind in ausführlichen Listen beschrieben. Sie sind im allgemeinen nicht sehr lichtecht. Filter für Polarisationsversuche bei LANDOLT[3]), WINTHER[4]), GROSSMANN

---

[1]) „Uviolglas" von SCHOTT & GEN. (zwei Blau-Uviolgläser); „Vitraglas" engl. Fabrikat; „U. V. Neuglas", NEUE GLASIND. G. M. B. H., Weißwasser O/L.; „Ultraviol-Glas", SENDLINGER GLASWERKE. Literatur bei JAECKEL, Verh. Dtsch. Röntgengesellsch. 18, 93. 1927; Z. techn. Physik 7, 301. 1926; Hdb. d. Physik, Bd. XIX, S. 432; SALMONY, Ch. Ztg. 52, 269. 1928; WINTHER, Z. wiss. Phot. 25, 230. 1928; RÜTTENAUER, Sprechsaal 61, 1928; ROSE, Sprechsaal 62, 333, 352, 375. 1929.

[2]) Vgl. DREISCH, Z. Physik 42, 426, 428. 1927; JAECKEL, Hdb. d. Phys. XIX, S. 430.

[3]) Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1898, S. 387.

[4]) Z. physikal. Ch. 41, 169. 1920.

und Wreschner[1]), zum Ausfiltern der einzelnen Hg-Linien bei Winther[2]), Wood[3]), Andrich und Le Blanc, l. c., Oldenberg[4]).

Schnell kann man sich Lichtfilter, die allerdings noch unechter sind als die Gelatinefilter, aus trockenen Kollodiumplatten herstellen, die mit einer alkoholischen konzentrierten Farbstofflösung übergossen werden. Die Lösung wird je nach der gewünschten Intensität der Färbung länger oder kürzer auf der Platte belassen und dann abgeschleudert.

Für viele photometrische Zwecke ist es erwünscht, Filter mit allmählich in einer Richtung verlaufender Farbdichte zur Verfügung zu haben, sogenannte **Goldbergkeile.** Zu ihrer Herstellung legt man auf eine angewärmte Spiegelglasplatte A den etwas kleineren, mit dem Keil zu überziehenden Spiegelglasstreifen D so auf, daß er auf der einen Seite durch ein dazwischengelegtes Glasstückchen E um etwa 1 mm über der Glasunterlage liegt (Fig. 600 [n. Goldberg]). Dadurch wird ein keilförmiger Raum gebildet, in den man die warme Gelatinelösung, die an dem Rand aufgegossen wird, kapillar einsaugen läßt. Nach dem Erstarren kann man den Glasstreifen mit dem Keil leicht von der Grundplatte abheben, wenn man diese vorher einer Albuminlösung übergossen hat. Nähere Anweisungen auch über die Herstellung neutralgrauer Keile bei Goldberg[5]). Solche Keile werden (auch als Kreiskeile) auf Glas oder Quarz von der Zeiss-Ikon-Aktien-Gesellschaft, Dresden, in jeder gewünschten Ausführung hergestellt. Für manche Meßzwecke ist der kleine Kreiskeil geeignet, welcher in dem Belichtungsmesser „Diaphot" enthalten ist.

Fig. 600.
Gußform zur Herstellung von Keilen nach Goldberg.

Ultraviolettfilter. Ein mit Nickeloxyd schwarz gefärbtes Glas läßt das langwellige Ultraviolett ohne Störung durch sichtbares Licht außer etwas dunklem Rot durch[6]), das durch ein Kupfersulfatfilter auszufiltern ist. Es ist das einfachste Filter, um aus der Hg-Strahlung die Liniengruppe bei 366 mμ praktisch monochromatisch zu isolieren.

[1]) Die anomale Rotationsdispersion. Stuttgart 1921.

[2]) Z. Elektrochem. 19, 394. 1913 mit älterer Literatur.

[3]) Physical Optics, S. 15.

[4]) Z. Physik 29, 328. 1924.

[5]) Z. wiss. Phot. 10, 241. 1911; Der Aufbau d. photograph. Bildes. S. 80. Halle 1923.

[6]) UG1 und UG2 von Schott, Jena; Sendlinger Glaswerke, Berlin-Zehlendorf; Corning-Glas-Werke, U. S. A.; Chance Bros., Birmingham; Heraeus, Hanau.

Rotfilter und solche, die nur durchlässig für die infraroten Strahlen sind, sind leicht auf verschiedene Weise herzustellen, weil fast alle Farbstoffe steil nach Rot abfallende Absorptionsbänder haben. Auch dunkle Kobaltgläser sind hierfür brauchbar, wenn man die letzten Reste des Blau mit einem Gelbfilter fortnimmt. Als eigentliche Infrarotfilter, welche kein sichtbares Licht mehr durchlassen, sind dünne Hartgummiplatten, dunkle Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff und dünne Schichten von Molybdänglanz und Biotitgläser[1]) geeignet.

Dagegen kommen nur wenig Stoffe zum Abschirmen des Rot von der langwelligen Seite aus in Frage. Am geeignetsten sind Kupfersulfat, blaugrüne Gläser (SCHOTT-Jena) und von organischen Farbstoffen fast nur Naphtholgrün, Filterblaugrün (HOECHST) und Toluidinblau, außerdem Gelatineschichten mit Berliner Blau[2]). Die infraroten eigentlichen Wärmestrahlen lassen sich durch genügend dicke Wasserfilter und konzentrierte Lösungen von Ferrosulfat abschirmen.

Filter für enge Spektralgebiete kann man leicht aus den Angaben über die Extinktionsspektren der verschiedenen Farbstoffe und Lichtfilter auswählen[3]). Besonders wichtig sind durchlässige Kombinationen für die einzelnen Liniengruppen des Hg-Bogens[4]).

Als **Universalfilter**, welche sich auf jede beliebige Wellenlänge einstellen lassen, können die S. 853 zu besprechenden Monochromatoren benutzt werden.

Das zu isolierende Spektralgebiet wird durch eine Spaltblende aus dem mit Prisma und Linsen erzeugtem objektiven Spektrum herausgeschnitten. Ebenfalls mit Linsen und Blenden arbeiten die Fokal-Monochromatoren[5]) und die Anordnungen nach dem Prinzip der Monochrome von CHRISTIANSEN[6]). In allen diesen Fällen hat das monochromatisch zu erleuchtende

---

[1]) Privatmitteilung von W. GERLACH. Vgl. auch HYDE, CADY, FORSYTH, Astrophys. J. **42**, 294. 1915.

[2]) HÜBL, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr., Bd. VIII, S. 85.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung von 43 Kombinationen bei COEHN-JUNG, Hdb. d. wiss. u. ang. Phot. III, S. 23—28.

[4]) Kombinationen aus SCHOTT-Gläsern bei ZEISS-Jena; WEIGERT, Opt. Meth., S. 62; COEHN-JUNG, l. c.

[5]) RUBENS u. WOOD, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **13**, 88. 1911; ANDREWS, Gen. Electr. Rev. **1917**, 817; TERENIN, Z. Physik **31**, 35. 1925; vgl. COEHN-JUNG, Hdb d. wiss. u. ang. Phot., Bd. III, 21.

[6]) CHRISTIANSEN, Wied. Ann. **23**, 298. 1884; **24**, 439. 1885; WEIGERT, STAUDE u. ELVEGÅRD, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 149; 1929; ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929; Z. physikal. Ch. (B) **3**, 377; 1929. Die Materialien für die monochromatischen Universalfilter nach CHRISTIANSEN-WEIGERT werden von SCHOTT u. GEN., Jena und C. LEISS, Berlin-Steglitz in den Handel gebracht. Näheres S. 909.

Feld nur geringe Ausdehnung, und eine Vergrößerung ist nur durch sehr umfangreiche optische Anordnungen (große Prismen und Linsen mit langer Brennweite) oder durch Verzicht auf Helligkeit oder Reinheit des Lichtes zu erreichen. Man muß also unter Berücksichtigung des speziellen Zweckes stets Kompromisse machen, die durch die Möglichkeit, jede beliebige Farbe einstellen zu können, häufig aufgewogen werden.

Photographische Operationen. Optische Messungen im Ultraviolett lassen sich besonders leicht mit photographischen Methoden ausführen. Wegen der allgemeinen photographischen Operationen sei auf die zahlreichen photographischen Lehrbücher, besonders W. Scheffer[1]) verwiesen[2]).

Photographische Aufnahmen, welche später ausgemessen werden sollen, sind möglichst nur auf Glasplatten herzustellen, und die Messungen sind nur auf den Originalnegativen, die nicht retuschiert sein dürfen und bei photometrischen Messungen auch keine Nachbehandlung durch Verstärkung oder Abschwächung erfahren haben, auszuführen. Als Plattenmaterial kommen alle guten Handelsmarken in Betracht, doch sind für Aufnahmen in sichtbarem Spektralgebiet farbenempfindliche, lichthoffreie Platten zu bevorzugen. Anweisung zum Selbstsensibilisieren von Platten bei Miethe[3]), W. König[4]), Lehmann[5]) (für Infrarot), Herrmann[6]), Ritz[7]), Scheibe[8]) Wall[9]), Dundon[10]), Schoen[11]) (für Infrarot) und die Vorschriften, welche den Sensibilisierungsfarbstoffen beigelegt werden. Im äußersten Ultraviolett werden selbst hergestellte, gelatinearme „Schumann-Platten" (Lehmann, Valenta[12]) verwendet, die aber sehr unempfindlich sind. Ebenso gute Resultate erhält man mit gewöhnlichen Platten, welche vor der Aufnahme mit einem fluoreszierenden Öl (weiße Vaseline, Tranformatoröl,

---

[1]) Die Grundl. d. Photogr. Berlin 1917.

[2]) Physikal. Entwicklung: Lumière u. Seyewetz, Physik. Ber. 5, 1691. 1924.

[3]) Z. angew. Ch. 1900, 1199.

[4]) Das Arbeiten mit farbenempfindl. Platten. Berlin 1909.

[5]) Ann. Physik 5, 633. 1901.

[6]) Ebenda 16, 684. 1905.

[7]) C. r. 142, 167. 1906.

[8]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1330. 1924.

[9]) Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr., Bd. VIII, S. 150. Vgl. auch die gute Übersicht der verschiedenen Sensibilisierungsfarbstoffe bei Daimer, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr., Bd. III, S. 214.

[10]) Kodak-Scient. Publ. 10, 237. 1926.

[11]) Z. wiss. Phot. 24, 318. 1927.

[12]) Auch zu beziehen von Hilger, London. Vgl. Schumann, Ann. Physik 5, 349. 1901; Hopfield, Physic. Rev. 20, 573. 1922 (Schumann-Filme); v. Angerer, Hdb. d. Experimentalphysik I, 434.

Vaselinöl usw.) bestrichen werden, das nach dem Auftragen mit Watte fast vollkommen wieder abgewischt wird, so daß nur ein ganz schwacher Glanz bleibt (SCHEIBE), und nötigenfalls vor der Entwicklung mit Aceton oder Hexan wieder entfernt werden muß[1]).

Die Platten werden mit jedem beliebigen Entwickler entwickelt, farbenempfindliche Platten entweder vollkommen im Dunkeln nach der Zeit oder mit einem Desensibilisator[2]). Hierzu badet man die Platte im Dunkeln vor der Entwicklung zwei Minuten in einer Pinakryptolgrün-Lösung (HÖCHST) 1:10000 und legt sie dann nach dem Abspülen in Wasser in den Entwickler. Dann ist sie selbst gegen helles gelbrotes Licht praktisch unempfindlich, und die Entwicklung kann gut verfolgt werden.

Zur Photographie in natürlichen Farben (für Mikro-Aufnahmen, Polarisationserscheinungen usw.) kommen ausschließlich die Farbrasterplatten (Lumière-Autochrom, Agfa) in Betracht, die je nach der Beleuchtung mit Spezialgelbfiltern verwendet werden[3]).

Für photographische Registrierung verwendet man als empfindliche Schicht meistens Rollfilme oder Bromsilberpapier, das mittels eines Uhrwerkes an dem Lichtzeiger, dessen Bewegung registriert werden soll, vorbeibewegt wird. Über photographische Beobachtung von Explosionswellen bei DIXON und BRADSHAW[4]).

Kinematographische Aufnahmen haben gleichfalls eine photographische Registrierung von Erscheinungen zum Ziel. Sie sind mit den modernen Aufnahmeapparaten für Amateur-Kinematographen mit Normal- oder Schmalfiltern auszuführen, denen stets eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigegeben wird[5]). Für sehr schnell verlaufende Vorgänge kommen

---

[1]) HENRI, J. Physique Rad. (6) **3**, 184. 1922; DUCLEAUX et HAUTET, Rev. d'Opt. théor. et instrum. 2, 384. 1923; SCHEIBE, l. c.

[2]) LÜPPO-CRAMER, Das Entwickeln bei hellem Licht; Phot. Ind. 1922, 774; Amer. Phot. **16**, 756. 1922; Das Atelier d. Photogr. **32**, 106. 1925; WALL, Hdb. d. wiss. u. ang. Phot. VIII, S. 153.

[3]) Ausführliche Beschreibung: HÜBL, Theorie u. Praxis der Farbenphotogr. m. Autochromplatten; WALL, Hdb. d. wiss. u. ang. Phot. VIII, 188; Kinecolor-Verfahren der EASTMAN-KODAK Co.

[4]) DIXON, Phil. Trans. **200**, 315. 1902; BRADSHAW, Z. physikal. Ch. **61**, 376. 1908. Ausführliche Angaben über die verschiedenen Registriermethoden bei TIGERSTEDT, Hdb. d. physiol. Methodik, 1908—11; u. DITTLER, in ABDERHALDENS Hdb. d. biolog. Arbeitsmethoden. Abtlg. V, Teil I, Heft 1; WEIGERT, Opt. Meth., S. 70. Verwendung älterer Modelle von „Panorama"-Aufnahmeapparaten (KODAK): J. opt. Soc. Am. **16**, Heft 1, 1928.

[5]) Speziellere Angaben in den Artikeln von F. KÖHLER, HESS, STRAUB und KAUFFMANN im Hdb. d. biolog. Arbeitsmethoden von ABDERHALDEN.

Zeitlupenaufnahmen in Betracht oder die speziell für ballistische Zwecke ausgebildeten Verfahren[1]).

Photographische Photometrie. Besonders wichtig ist die Verwendung der photographischen Methoden für photometrische Zwecke. Die Lichtintensitäten werden hierbei nicht direkt, sondern auf dem Umweg über eine photographische Schwärzung verglichen. Zur kritischen Beurteilung dieser indirekten photometrischen Methoden ist es erforderlich, die Abhängigkeit der Schwärzung einer photographischen Schicht von der wirkenden Lichtintensität zu kennen, die in der „Schwärzungskurve" oder „charakteristischen Kurve" zum Ausdruck kommt.

Es ist vorteilhaft, sich über die Eigenschaften der für photometrische Zwecke verwendeten Materialien durch eigene Versuche zu orientieren. Einfache Methoden hierzu (gekreuzte Keile) bei GOLDBERG, LUTHER, WEIGERT[2]) (Densograph, Detailplatte), GOLDBERG[2]). Ausführliche Besprechung der sensitometrischen Methoden besonders bei EDER[3]), SHEPPARD und MEES[4]); GOLDBERG, l. c. Für vergleichende Bestimmung der „Empfindlichkeit" photographischer Materialien ist das „EDER-HECHT-Sensitometer, das einen Graukeil enthält, brauchbar. Einige Farbstreifen erlauben auch eine rohe Ermittlung der Farbenempfindlichkeit.

Fig. 601. Schwärzungskurve.

Die Schwärzungskurve hat im allgemeinen die in der Fig. 601 wiedergegebene Gestalt[5]). Auf der Abszisse sind die Logarithmen der wirkenden Lichtmengen ($\log i$) und auf der Ordinate die dazu gehörigen Schwärzungen S aufgetragen. Aus dem S-förmigen Kurvenverlauf geht hervor, daß erst bei einer bestimmten minimalen Lichtintensität, dem Schwellenwert, eine

[1]) CRANZ, Ballistik III, 1927; CRANZ u. SCHARDIN, Z. Physik 56, 147. 1929.

[2]) Verh. Dtsch. physikal. Ges. 1910, 506; Z. wiss. Phot. 9, 323. 1911; „Densograph", Z. Reprod.-Technik 1910, Heft 4, zu beziehen bei ZEISS-IKON-Dresden, und SCHMIDT & HAENSCH, Berlin. „Detailplatte", Aufbau des photograph. Bildes, Halle 1923. Naturw. 10, 866. 1922. ZEISS-IKON A. G., Dresden. WEIGERT, Opt. Meth., S. 73, 165; Hdb. d. wiss. u. ang. Phot. IV, V. Ausmessungen mit registrierenden Photometern vgl. S. 869.

[3]) Handbuch d. Photographie. Halle 1903.

[4]) Investigations on the theory of the photographic process, London 1907 (übersetzt von WEISS, 1914) und in der neueren photographischen Literatur.

[5]) Fehlermöglichkeiten bei der Messung der photogr. Schwärzungen („CALLIER-Effekt"); CALLIER, Z. wiss. Phot. 7, 257. 1909; Phot. J. 1913, 242.

Schwärzung stattfindet, und daß nur in einem beschränkten mittleren Belichtungsintervall die Schwärzung annähernd proportional mit dem Logarithmus der Lichtintensität ansteigt, daß dagegen bei sehr geringen und sehr starken Belichtungen die photographische Platte ein schlechter Indikator für verschiedene Lichtintensitäten ist. Auf diese Unterschiede muß bei der Diskussion photographisch-photometrischer Aufnahmen immer Rücksicht genommen werden. Die Messungen sind bei starker Schwärzung der Schicht meistens mit erheblich größeren Fehlern behaftet als bei mittleren Werten.

Nur das in der Fig. 601 bezeichnete Belichtungsintervall, in dem die Plattenschwärzung S deutlich mit $\log i$ veränderlich ist, in dem also der Quotient $\Delta S/\Delta \log i$ merklich größer als Null ist, kommt für die photographische Photometrie in Betracht. Die Abhängigkeit des Quotienten von der Lichtmenge ist durch die in Fig. 602 wiedergegebene gestrichelte Kurve dargestellt. Das optimale photometrische Intervall, in welchem die kleinsten Intensitätsunterschiede, also die geringsten „Helligkeitsdetails" noch in Unterschieden der Plattenschwärzung zum Ausdruck kommen, liegt im Maximumgebiet dieser Kurve. Diese „Detailkurve" läßt sich mit einer einzigen Kopie der erwähnten Goldbergschen „Detailplatte" (l. c.) auf dem zu prüfenden photographischen Material ohne weitere photometrische Messungen konstruieren, womit direkt die Fehlergrenzen bei der photographischen Photometrie zahlenmäßig erkannt werden können.

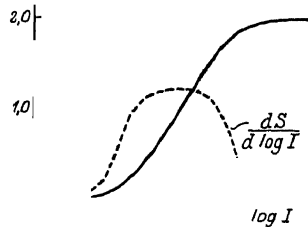



Fig. 602. Detailkurve.

Die Bestimmung einer unbekannten Lichtintensität, durch welche eine bestimmte Schwärzung auf der Platte hervorgrufen wurde, ist durch photometrischen Vergleich[1]) mit „Intensitätsmarken" möglich, die mit einer bekannten Intensitätsskala (Graukeil usw.) auf derselben Platte gedruckt worden sind. Es ist jedoch zu beachten, daß nur dann der Rückschluß auf die Lichtintensität aus der Schwärzung ganz sicher ist, wenn die zu vergleichenden Schwärzungen auf unmittelbar aneinander angrenzenden Plattenstellen liegen. Wenn diese Anordnung nicht möglich ist, dürfen die Intensitätsmarken nicht zu nahe am Rande der Platte gedruckt werden, da diese Randstellen besonders unsicher sind[2]).

Für die photographische Platte gilt das Bunsen-Roscoesche Gesetz, welches besagt, daß die photochemische Wirkung bei gleichem Produkt von

[1]) Vgl. den Abschnitt „Photometrie" und die registrierenden Photometer S. 864.
[2]) Vgl. Füchtbauer u. Hofmann, Ann. Physik 43, 108. 1914. Vgl. auch Eckert u. Pummerer, Z. physikal. Ch. 89, 601. 1914.

Lichtintensität und Expositionszeit gleich ist ($it = \text{const.}$), nicht scharf. Man kann also bei gleicher Schwärzung nicht $i_1/i_2 = t_2/t_1$ setzen. Es gilt vielmehr nach der empirischen Schwarzschildschen Beziehung, daß gleiche Schwärzung beobachtet wird, wenn $i \cdot t^p$ konstant ist, $i_1/i_2 = (t_2/t_1)^p$. Der Schwarzschildsche Faktor p liegt bei den meisten Plattensorten zwischen 1,0 und 0,8. Eder[1]), Henri[2]), Ley und Volbert[3]). Die Bestimmung der Schwarzschildschen Konstante erfolgt am einfachsten mit Hilfe eines Graukeils, dessen „Keilkonstante" empirisch photographisch ermittelt wird. Man macht zwei Aufnahmen mit verschiedenen bekannten Lichtintensitäten (verschiedenem Abstand der Lichtquelle) und verschiedenen Expositionszeiten und sucht die Stelle gleicher Schwärzung auf dem entwickelten Negative auf. Dann ist $i_1 t_1^p = i_2 t_2^p$ [4]).

Spektroskopie[5]). Unter den verschiedenen Instrumenten zur spektroskopischen Untersuchung von Lichtquellen und absorbierenden Systemen sind für orientierende Bestimmungen die Handspektroskope mit Wellenlängenskala, und für Messungen die modernen Spektroskope mit konstanter Ablenkung besonders geeignet, bei denen die Wellenlänge nicht auf einer Skala oder durch meßbare Schwenkung des Fernrohrs abgelesen wird, sondern bei denen das Prisma mit einer Teiltrommel meßbar gedreht wird. Der in der Mitte des Gesichtsfeldes sichtbare, durch eine senkrechte Strichmarke bestimmte Spektralbezirk befindet sich dann immer in der optimalen spektroskopischen Bedingung des Minimums der Ablenkung.

Beleuchtung der Spektralapparate. Zur Erreichung der günstigsten Beleuchtung muß man sich über die Lage der Eintrittspupille eines Spektralapparates orientieren. Sie wird entweder durch die Fassung des Kollimatorobjektivs dargestellt oder durch die Kanten des Prismas, das meistens in seitlicher Richtung nicht die ganze Kollimatorlinse ausfüllt (der Spalt ist die Eintrittsluke und gleichzeitig das zu beobachtende Objekt). Hiervon kann man sich durch Hineinblicken in den Eintrittsspalt überzeugen, wenn man das Spektroskop von der Okularseite beleuchtet. Um die Eintrittspupille

---

[1]) Handbuch d. Photographie, Bd. III, 228. 1903.

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1804. 1913.

[3]) Z. wiss. Photogr. 23, 41. 1924.

[4]) Vgl. Weigert, Opt. Meth., S. 79; Scheibe, Chem. Kalender **1930**, III, S. 274; Winther, Z. wiss. Phot. 25, 232. 1928.

[5]) Eingehende Beschreibung der spektroskopischen Apparate in den großen Monographien und Handbüchern der Physik, u. a.: Kayser, Spektroskopie, Bd. I; Geiger-Scheel, Hdb. d. Physik, Bd. XIX, XX, XXI; Joos, Angerer bei Wien-Harms, Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. XXI u. XXII; Grebe, Hdb. d. wiss. u. ang. Phot. VIII; Lifschitz, Spektroskopie u. Kolorimetrie; Weigert, Opt. Meth. S. 81; Stähler, Hdb. d. anorg. Arbeitsmethoden; Abderhalden, Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden.

ganz mit Licht zu erfüllen, muß die Lichtquelle so groß sein, daß sie den ganzen räumlichen Winkel vor dem Eintrittsspalt ausfüllt. (In Fig. 603, oben, ist diese Bedingung nicht erfüllt.) Breite Flammen stellt man also möglichst nahe an den Spalt heran, der vor der Hitze und verspritzenden Salzteilchen durch eine dünne Glas- oder Glimmerplatte geschützt werden muß. Durch einen Kondensor ist diese Bedingung leicht zu erreichen, wenn durch ihn die Lichtquelle auf den Spalt projiziert wird, und wenn die Kondensorlinse größer als der Querschnitt durch diesen äußeren Strahlenkegel ist (Fig. 603, unten). Man gewinnt dadurch bedeutend an Licht (Fig. 4 der Tafel II). Wenn sie kleiner ist, übernimmt ihre Fassung die Rolle der Eintrittspupille und verschlechtert die Lichtausbeute. Die Projektion der Lichtquelle auf den Eintrittsspalt ergibt nur bei engen Spalten gute Spektren, da dann

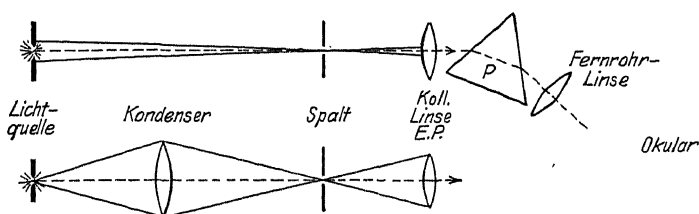



Fig. 603.
Strahlengang im Spektroskop ohne und mit Kondensor.

die Struktur des Bildes der Lichtquelle nicht mehr stört. Zur Ermittlung der richtigen Beleuchtung stellt man die Lichtquelle zunächst ohne Kondensor ungefähr in die optische Achse des Kollimators. Die genaue Stellung erkennt man am Erscheinen ihres Bildes in der Mitte der Fernrohrlinse, wenn man ohne Okular in das Fernrohr hineinblickt. Wenn dann der Kondensor so aufgestellt wird, daß die Lichtquelle auf dem Spalt scharf erscheint, ist das ganze Prisma gleichmäßig vom Licht erfüllt.

Der Einfluß der Weite des Eintrittsspaltes auf die Helligkeit des Spektrumbildes ist je nach der Art des Spektrums verschieden. Diskontinuierliche Linienspektren erscheinen bei weitem Spalt nicht heller, sondern die Linien sind breiter. Kontinuierliche Spektren werden dagegen ungefähr proportional der Spaltbreite heller. Dasselbe gilt auch für eng aneinanderliegende Linien, die sich bei weiteren Spalten gegenseitig überdecken. Die Reinheit der einzelnen Spektralgebiete wird in den letzten Fällen bei breitem Spalt verschlechtert.

Zur lichtstarken Spektralbeobachtung, besonders schwacher Lichterscheinungen sind immer prismatische, praktisch lichtverlustfreie Spektren den Gitterspektren, die allerdings eine größere Auflösung ermöglichen,

vorzuziehen. Bei der qualitativen Beobachtung der Struktur von Absorptionsspektren benutzt man vorteilhaft Spektralapparate geringer Dispersion, an denen man das kurze lichtstarke Spektrum ganz übersehen kann. Hierfür sind Handspektroskope besonders geeignet.

In einzelnen Fällen, besonders bei Monochromatoren, ist es vorteilhaft, zur Erreichung sehr lichtstarker Spektren den Spalt ganz fortzulassen, und ihn durch eine linienförmige Lichtquelle zu ersetzen (NERNST-Stift, Bandlampe, Spirallampe, der eng eingeschnürte Lichtbogen der Hg-Quarzlampe usw.). (Vgl. S. 834.)

Die Eichung linearer Skalen in den älteren BUNSENschen Spektroskopen mit feststehendem Okularrohr, der Trommeln zum Schwenken beweglicher Fernrohre und der Prismenstellung bei den Instrumenten für konstante Ablenkung erfolgt mit einigen linienarmen Spektren (Tabelle S. 838). Hierzu wird die bekannte Wellenlänge der einzelnen, im Fadenkreuz des Okulars eingestellten Linien auf der Abszisse und die entsprechenden Ablesungen der Teilung auf der Ordinate eines Koordinatennetzes eingetragen und aus der Eichungskurve (Fig. 604) in einer Tabelle die Skalenwerte der Wellenlängen in regelmäßigen Abständen interpoliert. Für diese Interpolationen ist das HARTMANNsche Dispersionsnetz (SCHLEICHER & SCHÜLL, Düren) besonders bequem, weil in diesem die Eichkurve praktisch linear verläuft. Auch Spektroskope, bei denen die Trommeln oder Skalen schon von der herstellenden Firma in Wellenlängen geteilt sind, müssen mit einem bekannten Spektrum kontrolliert werden. Mittels einer solchen Eichkurve kann man auch die Reinheit des durch einen Okularspalt bestimmter Breite durchgelassenen Teils eines kontinuierlichen Spektrums ermitteln, und sie ermöglicht gleichzeitig die Umrechnung der Energiewerte eines prismatischen Spektrums in das Normalspektrum (KAYSER[1]).

Fig. 604.
Eichkurve
für Prismen-Spektroskope.

Die Angabe der Wellenlängen geschieht je nach dem Grad der erforderlichen Genauigkeit in 10^{-3} mm (μ), 10^{-6} mm (mμ) oder Ångström-Einheiten (Å.) $= 10^{-8}$ cm. Die den Wellenlängen reziproken Frequenzen werden entweder für Quantenberechnungen in $\nu = 3 \cdot 10^{10}/\lambda$ (λ in cm), für spektroskopische Serienangaben in Schwingungen n pro cm ($= 1/\lambda$ (λ in cm)), oder

[1] Handbuch d. Spektroskopie, Bd. I, 751; Leipzig 1900.

besonders bei der Verwertung für ultraviolette Absorptionsspektren in Schwingungszahlen N pro 1 mm angegeben. ($= 1/\lambda$ (λ in μ).) Die Natriumlinie D_2 ist im folgenden in den verschiedenen Einheiten ausgedrückt. λ: 0,589 μ; 588,9 mμ; 5889,963 Å. Frequenz: $\nu = 5{,}092 \cdot 10^{14}$; $n = 16973{,}52$; $N = 1697$.

Spektroskope werden durch Herausnehmen des Okulars und durch Anbringung eines Okularspaltes in der Ebene des Spektrumbildes in **Monochromatoren**[1]) umgewandelt, die als Universalfilter (S. 845) dienen können. Zur Beleuchtung wird die Lichtquelle mit einem lichtstarken Kondensor scharf in dem Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet, oder man bringt linienförmige Lichtquellen (NERNSTstifte; Hg-Lampen) unmittelbar vor dem Spalt an. Ihr monochromatisches Bild im Austrittsspalt vertritt bei der Beleuchtung optischer Instrumente die Stelle der Lichtquelle selbst. Ihre Energie wächst auch bei Linienspektren mit der Weite der Spalte. Der Monochromatorspalt muß also in der Austrittspupille der gesamten Anordnung scharf abgebildet werden. Vgl. S. 824 über die Kombination mehrerer optischer Instrumente. Mit einem zweiten Monochromator, einfachen Kombinationen von Prismen und Linsen, oder mit Filtern kann man eine weitgehende Vorreinigung des Lichtes erreichen. Doppelmonochromatoren[2]) lassen praktisch kein falsches Licht austreten. Eine solche doppelte Reinigung des Lichtes ist häufig bei der Spektralphotometrie in dunklen Farben unerläßlich.

Um, besonders bei photochemischen Versuchen, eine möglichst weitgehende Ausnutzung eines langen Spaltes zu erreichen, ist zu berücksichtigen, daß durch die Anwesenheit des Prismas im Strahlengang der Spalt nicht geradlinig abgebildet wird (Fig. 3 der Tafel II). Man schneidet deshalb den Austrittsspalt des Monochromators entsprechend gebogen (vg. M. BOLL, Recherches sur l'évolution photochimique des électrolytes; Paris 1914).

Spektroskopische Beobachtungen im Ultraviolett können nur mit Prismen und Linsen aus Quarz und Flußspat ausgeführt werden. Man kann die Spektrallinien mit dem Auge beobachten, wenn man in der Gesichtsfeldblende eine fluoreszierende Platte anbringt (Uranglas, Chininsulfatgelatine oder am besten einige Kristalle von Bariumplatincyanür, die man auf eine feuchte Kollodium- oder gummierte Glasplatte aufstreut[3]).

---

[1]) WEIGERT, Opt. Meth. S. 91.

[2]) Zuerst angegeben von O. LEHMANN. Vgl. VAN CITTERT, Z. physikal. Ch. **120**, 284. 1926; Z. Instr. **46**, 557. 1916; ZEISS, Z. Instr. **41**, 246. 1921; Z. Physik **34**, 103. 1925; WEIGERT, Opt. Meth. S. 93; zu beziehen von C. LEISS, Berlin-Steglitz.

[3]) Einen sehr brauchbaren Fluoreszenzschirm, der nur auf ultraviolette Strahlen anspricht, beschreibt STEUBING, Physikal. Z. **26**, 329. 1925.

Messungen im Infrarot[1]) werden mit thermoelektrischen Instrumenten in Spektralapparaten ausgeführt, bei denen das Prisma aus Steinsalz oder Sylvin besteht und die Linsen durch versilberte Hohlspiegel ersetzt sind.

Am einfachsten wird der ultraviolette Teil des Spektrums durch Photographie in den **Spektrographen** untersucht, die von den optischen Werkstätten, welche Spektroskope herstellen, angefertigt werden (ZEISS stellt einen besonders für Chemiker kostruierten Universalapparat her, der als Spektroskop und Spektrograph verwendet werden kann). Sie müssen Einrichtungen besitzen, um den Eintrittsspalt in verschiedener Länge einzustellen, und um die photographische Platte exakt zu verschieben, damit man eine möglichst große Anzahl von Spektren an bestimmten Plattenstellen, als erstes und letztes Spektrum dasselbe bekannte Bezugsspektrum, drucken kann (Fig. 9 der Tafel III). Wenn man nur einen Teil des Spektrums photographieren will, kann man mit Einlagen kleinere Platten in die Kassetten einlegen, die meistens für das gesamte sichtbare und ultraviolette Spektrum berechnet sind. Die Einstellung auf größtmögliche Schärfe der Linien wird häufig schon von den optischen Firmen vorgenommen. Man kann sie kontrollieren durch Einlegen einer fluoreszierenden Platte in die aufklappbare Kassette oder durch Anbringung an den genauen Ort, wo sich bei der Aufnahme die photographische Platte befindet.

Die Orientierung in den photographischen Spektren ist am bequemsten mit einer Einrichtung, welche erlaubt, eine **Wellenlängenskala** oben und unten auf die Platte zu drucken (vorgesehen in den größeren Modellen der Quarzspektrographen von ZEISS, KRÜSS und HILGER). (Fig. 9 der Tafel III.) Man kann sich eine solche Wellenlängenskala durch Ausmessen der Linienabstände eines bekannten Bezugsspektrums (Quecksilber-, Cadmium- oder Amalgamlampe) mit einem Komparator oder Meßmikroskop (S. 897) leicht selbst herstellen. Man konstruiert zuerst die Eichungskurve und danach eine Wellenlängenskala in großem Maße, die man photographisch auf die Länge des Spektrumbildes verkleinert. Mit den auf klaren Diapositivplatten gedruckten Skalen kann man leicht die Wellenlängen in einem unbekannten Spektrum ermitteln, wenn man sie an eine angeritzte Linie anlegt, die man durch Verbinden derselben Spektrallinie in dem ersten und letzten Bezugsspektrum mit einem scharfen Messerschnitt in allen unbekannten Spektren markiert (Fig. 7 der Tafel II). Auf ähnliche Weise kann man die Orientierung in dem häufig verwendeten Eisenbogen erreichen, wenn man auf Brom-

---

[1]) Vgl. LASKI, Erg. d. exakt. Naturw., 3, 86, 1924; Hdb. Physik XIX, 822; LECOMTE, Le Spectre infrarouge, Paris 1928; HENRI, Etudes de Photochimie, Paris 1919; COBLENTZ, Infrared spectra; KOHLRAUSCH, Prakt. Physik (14. Aufl.), S. 31; WEIGERT, Opt. Meth. S. 109.

silberpapier sein Spektrum vergrößert, die aus Tabellen abgelesene Wellenlänge oder Schwingungszahl an den Linien einträgt und das Bild dann auf die richtige Spektrenlänge verkleinert.

Im Eisenfunken (Fig. 4 der Tafel II) sind besonders die Doppellinie bei 2667 Å und die starke Luftlinie bei 500[1]) Å leicht aufzufinden, während die Orientierung im Eisenbogen schwieriger ist.

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren von Lösungen verwendet man das „Balyrohr“ (Fig. 599, S. 842), das für spezielle Zwecke modifiziert werden kann[1]), oder Quarzschraubküvetten von Zeiss, die auf sehr kleine Schichtdicken ziemlich präzis eingestellt werden können[2]).

Bei Verwendung lang ausgezogener Balyrohre für große Schichtdicken muß man sich davon überzeugen, ob durch die Eintrittsöffnung nicht die Eintrittspupille verkleinert wird (Fig. 605). Hierdurch würde die Schwärzung

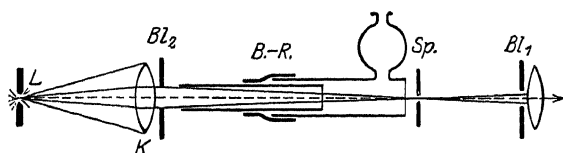



Fig. 605.
Stellung des Baly-Rohres vor dem Spektrographenspalt mit Schutzblenden.

auf der photographischen Platte verringert, und die daraus abgeleiteten photometrischen Schlüsse werden falsch. Man kann sich von dieser Fehlermöglichkeit überzeugen, wenn man an der Stelle des Spektrums in den Kamerateil des Spektrographen hineinblickt und beobachtet, ob auch bei langer Schicht im Balyrohr das ganze Kameraobjektiv von Licht erfüllt ist. Nötigenfalls muß man in der Nähe des Kameraobjektivs oder am Kondensor kleinere Blenden (Bl_1 oder Bl_2) einsetzen, die bei allen zu vergleichenden Spektralaufnahmen an diesem Platz bleiben müssen (Fig. 605). Bei Verwendung punktförmiger Lichtquellen (Funken, Eisenbogen) ohne Kondensor, die sich richtig in der optischen Achse befinden (vgl. S. 850), kommt dieser Fehler nicht in Betracht. Die Lichtstärke des Spektrographen wird aber hierbei nicht voll ausgenutzt (vgl. S. 822).

Spektralanalyse. Das sicherste und empfindlichste analytische Hilfsmittel zum qualitativen Nachweis bestimmter Elemente, besonders von Metallen ist die Spektralanalyse. Sie beruht auf dem Vergleich der Lage

---

1) Schäfer, Z. wiss. Phot. 8, 212. 1910.

2) Ley, Z. wiss. Phot. 18, 190. 1908. Zeiss, Jena, liefert auch zerlegbare Quarzkammern für verschiedene Schichtdicken.

der Linien mit den Angaben in Spektraltabellen und Atlanten. Die ursprünglichen spektralanalytischen Methoden, die in allen Lehrbüchern der Chemie und analytischen Chemie beschrieben sind, beschränkten sich hauptsächlich auf den Nachweis der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie der Edelgase durch Beobachtung des sichtbaren Spektrums. In den letzten Jahren ist die Anwendung durch die Einbeziehung auch des ultravioletten Spektralgebietes sehr bedeutend erweitert worden. Es ist jetzt möglich auch fast jedes Schwermetall nicht nur in sehr geringen Mengen schnell spektralanalytisch nachzuweisen, sondern auch quantitativ der Größenordnung nach zu bestimmen. Zur Identifizierung der Elemente nach ihren Spektren sind linienarme Spektren wegen ihrer leichteren Charakterisierung vorzuziehen. Hierfür sind die Flammenspektren bei tiefer Temperatur geeignet, die nur die ersten Linien der Bogenspektrèn enthalten[1]). Das ganze Bogenspektrum erhält man im Lichtbogen selbst und in der Knallgasflamme. In diese bringt man nach Hartley die Stoffe am leichtesten hinein, indem man sie fein gepulvert in ein Stück Filtrierpapier einrollt und dieses allmählich in die Knallgasflamme schiebt[2]). Bogenspektren erzeugt man mit Kohlen, welche in der Achse ausgebohrt sind, und mit dem eingestampften „Docht", der die zu untersuchende Substanz enthält, gefüllt sind (vgl. S. 836). Die Dochtkohle dient als positive Elektrode. Das Spektrum enthält zahlreiche „Kohlebanden", auf die Rücksicht zu nehmen ist.

Man kann die Spektren noch einfacher in Funken erregen. Da aber die kondensierten Flaschenfunken eines kräftigen Induktoriums noch höhere Temperaturen als der Lichtbogen erzeugen, entstehen zahlreiche neue „Funkenlinien", welche den ionisierten Atomen angehören. Sie sind durch ihre geringe Länge erkenntlich, wenn der horizontale Funken scharf auf dem langen Spektrographenspalt abgebildet wird, während die Bogenlinien als Lockyers „lange Linien" oder „letzte Linien" („raies ultimes" [weil sie noch bei den geringsten Substanzmengen auftreten]) über den kurzen Funkenlinien erscheinen. Diese und die „Luftlinien" lassen sich durch Zuschaltung einer Selbstinduktion in den Sekundärkreis fast vollständig ausschalten. Selbstinduktionsspulen sind als Hilfsmittel für den Rundfunk überall zu erhalten. Man kann dann mit den „letzten Linien" spektralanalytische Grenzbestimmungen ausführen.

Die Funken läßt man zwischen Elektroden aus den zu untersuchenden Metallen oder Legierungen überspringen. Besser ist es, die zu untersuchenden Stoffe in Wasser oder Säure zu lösen und Elektroden aus Platin zu benutzen,

k, Erg. d. exakt. Naturw. II, 106. 1923.
[2]) Auerbach, Z. wiss. Phot. 7, 30. 1909.

von denen eine mit der Flüssigkeit umgeben ist (Fig. 606). Nach HARTLEY kann man an Stelle des Platindrahtes Graphitstäbchen benutzen, die an der Oberfläche einige Rinnen haben, in die sich die Flüssigkeit kapillar einsaugt. Elektroden aus Agar-Agar-Stiften, die in den zu untersuchenden Säuren aufquellen, empfiehlt ERRERA[1]).

Wenn man mit einem solchen Funken als Lichtquelle Spektrogramme herstellt, beobachtet man meistens, trotz Einschaltung einer Selbstinduktion den Sekundärstromkreis eine verwirrend große Anzahl von Linien im ultravioletten Spektralgebiet, die von Verunreinigungen der Elektroden und vom Lösungsmittel und seinen Zusätzen herrühren. Da man aber gewöhnlich nur nach einem bestimmten Metall sucht, wendet man ein halb quantitatives Verfahren an, das auch gleichzeitig die Schätzung der vorhandenen Menge ermöglicht: Man verdünnt die Lösung in mehreren Stufen und photographiert die Funkenspektren unmittelbar übereinander auf derselben Platte. Hierfür ist eine verschiebbare Spaltblende sehr bequem, die etwa 6 Löcher hat, so daß am Schluß 6 unmittelbar aneinander grenzende Spektren entstehen (Fig. 6 der Tafel III). Das erste und letzte Spektrum wird mit dem Lösungsmittel allein, die 4 dazwischenliegenden mit der Lösung in den verschiedenen Verdünnungsstufen hergestellt. Bei den höchsten Verdünnungen bleiben nur relativ wenige Linien bestehen, die mit der einkopierten oder angelegten Wellenlängenskala leicht an Hand einer speziellen Tabelle zu identifizieren sind. Die sehr vielseitig anwendbare Methode und einige Modifikationen sind in der letzten Zeit in zahlreichen Monographien und Abhandlungen beschrieben[2]). Die erforderlichen Einrichtungen werden von ZEISS-Jena, HUGERSHOFF-Leipzig, FUESS-Berlin-Steglitz, HILGER-London in den Handel gebracht. (Vgl. die Bemerk. zu Fig. 6 der Tafel.)

Fig. 606. Funkenelektrode zur Untersuchung von Lösungen.

Gase werden in GEISLERschen Röhren (Fig. 607) unter vermindertem Druck untersucht. Um Quecksilberlinien zu vermeiden, muß zwischen Entladungsgefäß und Hg-Pumpe ein in flüssiger Luft gekühltes Gefäß

---

[1]) ERRERA, C. r. 176, 1874. 1923.

[2]) U. a.: GRAMONT, C. r. 171, 1106. 1920; MEGGERS, KIESS, STIMSON, Scient. Pap. Bur. Stand. 18, 235. 1922; LÖWE, Z. techn. Physik. 1924; Optische Methoden des Chemikers und Mediziners, Dresden 1925; Atlas der letzten Linie der wichtigsten Elemente, Dresden 1929. (Mit vergrößerten Abbildungen der auf die im Text erwähnte Weise entstandenen Spektrogrammen); JOOS, Hdb. d. Experimentalphysik XXII, 1929; KELLER, ABDERHALDENS Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, Lfg. 283; TWYMAN, Wave length tables for Spectral-analysis, London (HILGER) 1927; WEIGERT, Opt. Meth. S. 558; GERLACH u. SCHWEITZER, Die chem. Emmissions-Spektralanalyse, Leipzig 1929; SCHEIBE, Chemiker-Kal. III.

eingeschaltet werden. Störungen durch das Elektrodenmaterial vermeidet man durch „Außenelektroden", mit denen die Rohrenden umgeben werden.

Photometrie. Ein großer Teil der optischen Messungen beruht auf dem photometrischen Vergleich beleuchteter Flächen. Zur kritischen Beurteilung der hierbei vorkommenden Fehlermöglichkeiten muß man sich über die Grundbegriffe der Photometrie orientieren[1]).

Die Messung eines unbekannten Lichtstroms oder Beleuchtungshelligkeit kann mit subjektiven und objektiven Methoden geschehen. Die subjektiven beruhen alle auf Vergleichen des unbekannten Lichtstroms mit einem bekannten, dessen Intensität durch bekannte Lichtschwächungsmethoden auf gleiche Helligkeit gebracht werden muß, da das Auge nur mit Sicherheit die gleiche Helligkeit zweier Felder, aber nicht ein bestimmtes Helligkeitsverhältnis konstatieren kann.

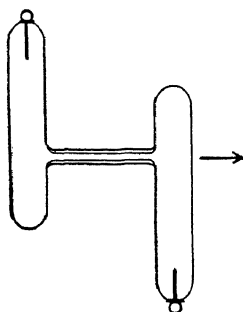



Fig. 607. GEISLER-Rohr.

Wegen des WEBER-FECHNERschen Gesetzes für die Reizempfindungen kann man nur dann einen Unterschied zweier Lichtströme erkennen, wenn ihr Helligkeitsverhältnis größer als ein bestimmter minimaler Wert ist. Die „Unterschiedsschwelle" entspricht also einer minimalen logarithmischen Differenz der beiden Helligkeiten. Sie beträgt für einen geübten Beobachter in den physiologisch hellen Farben bei mittlerer Helligkeit 0,004 oder einen Unterschied der Intensitäten um etwa 1%. Die günstigsten Bedingungen für die Vergleiche liegen vor, wenn die zu vergleichenden Felder unmittelbar aneinander grenzen. Bei Gleichheit verschwindet dann die Trennungslinie. Die photometrischen Instrumente müssen also eine Einrichtung besitzen, um zwei verschiedene Lichtströme so zu leiten, daß sie unmittelbar nebeneinander beobachtet werden können. Dies ist mit Spiegeln und Prismen möglich. In den Fig. 608 bis 610 ist der LUMMER-BRODHUNsche Würfel, der ALBRECHTsche Rhombus und das Zwillingsprisma, welche hierfür gebräuchlich sind, gezeichnet. Die beiden zu vergleichenden Lichtströme sind durch Schraffierungen unterschieden (vgl. auch S. 881). Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, ist die photometrische Genauigkeit erheblich geringer als 1%, und dasselbe gilt auch, wenn die Lichtstärke zu

[1]) Die Lehrbücher der Physik: KOHLRAUSCH, Prakt. Phys.; LIEBENTHAL, Prakt. Photometrie; KÖHLER, Das Mikroskop und seine Anwend. in ABDERHALDENS Handb. der biolog. Arbeitsmethoden; SCHAUM, Lehrbuch der Photochemie u. Photographie in BREDIGS Handbuch d. angew. phys. Chemie; BRODHUN, Hdb. d. Phys. XIX, 194; Erg. d. exakt. Naturw. 6, 231. 1927; WEIGERT, Opt. Me h. S. 115—174.

groß oder zu klein ist, oder wenn die Vergleichsfelder irgendeine Struktur zeigen[1]). Durch Auswirkung des Kontrastprinzipes ist es unter bestimmten Bedingungen möglich, die Unterschiedsschwelle auf den halben Betrag des Normalen herunterzusetzen[2]).

Als bekanntes Vergleichslicht wählt man eine der S. 829 erwähnten Normallampen. Für Absorptionsmessungen verzweigt man die Strahlung einer

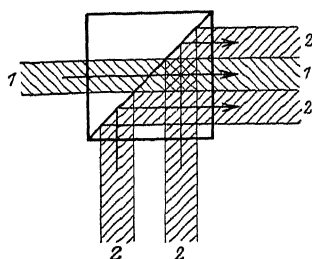



Fig. 608.
Lummer-Brodhunscher Würfel

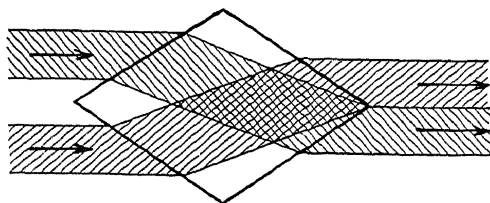



Fig. 609.

einzelnen Lichtquelle in zwei Wegen, von denen der eine direkt oder durch die Vorrichtung zur Lichtschwächung, der andere durch das absorbierende Medium zum Photometer führt. Eine ungenügende Konstanz der Lichtquelle stört nicht, wenn die Schwankungen langsam erfolgen. Die Lichtschwächung geschieht entweder durch Abstandsänderung einer Lichtquelle, durch Blenden, rotierende Sektoren, absorbierende Schichten, besonders Keile, und durch messbare Schwächung polarisierten Lichtes mit Analysatoren unter bestimmten Winkeln. Bei der Lichtschwächung durch Vergrößerung des Abstandes der Lichtquelle ist bei Anwendung des bekannten Entfernungsgesetzes, wonach die Beleuchtungsstärke umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung ist, die Lage und Form der Eintrittsluke und Pupille nach S. 819 u. 820 zu beachten. Für ausgedehntere, leuchtende Flächen und lange streifenförmige Lichtquellen[3]) (z. B. Uviollampen)

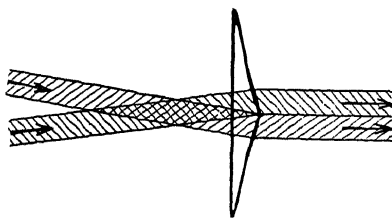



Fig. 610. Zwillingsprisma.

---

[1]) Vgl. Goldberg, Der Aufbau des photogr. Bildes. Halle 1922.

[2]) Vgl. Liebenthal, Prakt. Photometrie, S. 180; Lummer bei Müller-Pouillet, Optik (10. Aufl. 1907), S. 28.

[3]) Plotnikow, Z. physikal. Ch. 58, 232. 1907; Allg. Photochemie. Berlin 1920, S. 111; Weigert, Opt. Meth. S. 116.

gelten besondere Gesetze. Wegen der Verwendung von Sektoren[1]) (SCHMIDT & HAENSCH) vgl. v. HALBAN und SIEDENTOPF[2]), v. HALBAN und EBERT[3]). Wenn die Lichtstärke in bekannter Weise durch Veränderung von Blenden geändert werden soll, müssen sie sich sehr exakt in einer der Pupillen befinden, und der optische Korrektionszustand der Linsen muß sehr gut sein[4]). Graukeile (S. 844)[5]) müssen gleichfalls in einer Pupille angebracht werden (vgl. S. 825). Ihre Verschiebung ist an einer linearen Skala oder bei Kreiskeilen an einer Kreisteilung abzulesen. Die logarithmische Lichtschwächung durch einen Keil ist seiner Verschiebung proportional. Die „Keilkonstante", d. h. die Lichtschwächung bei Verschiebung des Keils um eine Einheit der Skala ist durch Eichung mit einem anderen

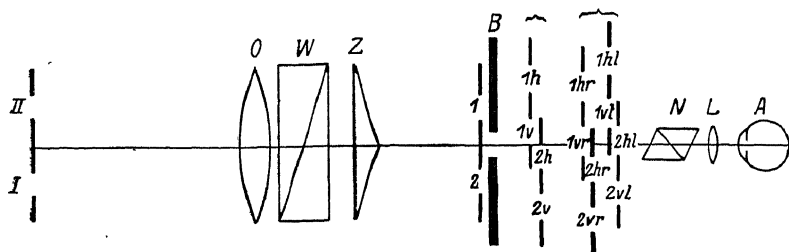



Fig. 611.
Schema des Polarisationsphotometers von MARTENS.

Photometer zu ermitteln. Einfache Vorrichtungen zum meßbaren Verschieben von Keilen kann man sich aus Unterteilen unbrauchbarer photographischer Handkameras herstellen. Für Kreiskeile versieht man die Fassung eines Belichtungsmessers „Diaphot" der ZEISS-IKON-A.-G. mit einer Gradteilung.

Für chemisch-optische Messungen sind die **Polarisationsphotometer** sehr gebräuchlich. Besonders bequem ist das Photometer nach MARTENS[6]), Prinzip Fig. 611. Die zu vergleichenden Lichtströme I_1 und I_2 treten durch zwei Eintrittsluken *I* und *II* in das eigentliche Beobachtungsrohr ein, in dem sie durch ein doppelbrechendes Wollastonprisma *W* in je zwei senkrecht

[1]) Vgl. LUMMER und BRODHUN, Z. Instr. **16**, 299. 1899. — IVES, Physikal. Ber. **5**, 796. 1914. — KOCH, Ann. Physik **30**, 841. 1909.

[2]) Z. physikal. Ch. **100**, 208. 1922.

[3]) Ebenda **112**, 332. 1924.

[4]) FÜCHTBAUER und HOFMANN, Ann. Physik **43**, 104. 1914; HAUSER, Z. Physik **29**, 359. 1924.

[5]) Vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 133.

[6]) SCHMIDT & HAENSCH, Berlin. Diskussion der Fehlerquellen bei SCHAUM und STÖSS, Z. wiss. Phot. **23**, 52. 1924.

zueinander polarisierte Lichtbündel zerlegt werden, welche *I* und *II* und *1h*, *1v*, *2h* und *2v* abbilden. Ein in den Strahlengang eingeschaltetes Zwillingsprisma bewirkt, daß die beiden zu vergleichenden Lichtströme *1v* und *2h* so verschoben werden, daß sie durch die Austrittsluke austreten. Die rechte Seite des Zwillingsprismas ist dann von *1vr* und die linke von *2hl* erleuchtet. Sie haben im allgemeinen verschiedene Intensität, die durch einen drehbaren Analysator *N* abgeglichen werden kann, so daß die Kante des Zwillingsprismas verschwindet. (Vgl. die verschiedenen Anwendungen dieses Prinzips in den Listen von SCHMIDT & HAENSCH, Berlin.) Aus dem am Analysator ablesbaren Winkel, der als das Mittel aus den Ablesungen an allen vier Kreisquadranten oder mindestens aus dem ersten und vierten Quadranten genommen wird, kann man dann mit der Formel

das Intensitätsverhältnis der beiden Lichtströme berechnen[1]). Um von zufälligen Fehlern im Photometer unabhängig zu sein, bestimmt man zunächst ohne eine absorbierende Substanz das Verhältnis der beiden unveränderten Lichtströme durch den Winkel α_0, und dann nach Einschaltung der Substanz den Winkel α. Die Lichtschwächung beträgt dann

Neben dem Polarisationsphotometer kommt in neuerer Zeit das Stufenphotometer von ZEISS-Jena für chemische Zwecke vielfach in Gebrauch. Die Schwächung des Vergleichs-Lichts geschieht durch korrekt in den Pupillen angeordnete quadratische, in ihrer Öffnung durch einen Trommeltrieb veränderliche Blenden. Die Teilung der Stelltrommel entspricht gleichen Öffnungsverhältnissen („Stufen") der Blende. Die mit einer Lupe beobachteten halbkreisförmigen Vergleichsfelder grenzen mit einer scharfen Kante aneinander. Durch Verwendung von Farbfiltern und zahlreichen Zusatzteilen kann das Stufenphotometer als Photometer, Kolorimeter, Farbmesser, Nephelometer, Tyndallmeter, Fluorometer und innerhalb gewisser Grenzen als Spektralphotometer verwendet werden.

Die Lichtschwächungsmethoden durch Abstandsvergrößerung, rotierende Sektoren, Blenden und Polarisatoren haben den Vorteil, daß die Lichtschwächung unabhängig vom Spektralgebiet ist. Dagegen zeigen die lichtschwächenden Filter und Keile, auch wenn sie „neutralgrau" sind, eine deutliche Abhängigkeit der Keilkonstante vom Spektrum, die durch Eichung

[1]) Über die Genauigkeit der Messungen vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 131.

ermittelt werden muß. Ein praktisch neutralgraues Filter wird nach HAM, FEHR und BITTNER[1]) und WINTHER[2]) durch ein engmaschiges Drahtnetz dargestellt, welches sich am Ort einer der Pupillen befindet.

Eine Vorbedingung für alle Methoden der subjektiven Photometrie, bei denen immer die Gleichheit zweier Vergleichsfelder, welche möglichst eng aneinanderstoßen, eingestellt wird, ist die vollkommen gleichmäßige Beleuchtung dieser Felder. Sie ist durch richtige Anordnung der Beleuchtung, welche meistens schon im Photometer vorgesehen ist, oder nach den Prinzipien von S. 822 zu erreichen. Dies wird durch indirekte Beleuchtung mit einer diffus reflektierenden weißen Fläche oder mit eingeschalteten Milchglas- oder milchglasartigen Zelluloidplatten erleichtert (Mattglas bewirkt keine gleichmäßige Beleuchtung)[3]).

Objektive Photometrie. Für die Photometrie von Lichtströmen, welche wegen ihrer spektralen Zusammensetzung oder wegen ihrer zu geringen Lichtintensität nicht mit dem Auge gemessen werden können, oder deren schnellwechselnde Intensität registriert werden soll, sind objektive Methoden im Gebrauch. Die photographischen Methoden wurden schon S. 848 besprochen. Man kann jedes Photometer für photographische Photometrie anpassen, indem man das Auge durch eine photographische Kamera ersetzt. (SCHMIDT & HAENSCH[4]).) Man muß dann Serienaufnahmen für verschiedene Werte von I_1/I_2 machen und auf dem Negativ das Bild aussuchen, bei dem die Trennungslinie verschwindet (vgl. S. 858).

Zur objektiven Lichtmessung im infraroten Spektralgebiet benutzt man Thermosäulen und empfindliche Galvanometer. Besonders geeignet sind lineare Thermosäulen[5]) (SCHMIDT & HAENSCH, FUESS, Berlin-Steglitz, ZEISS, HILGER, KIPP & ZONEN, Delft). Das Galvanometer soll ungefähr denselben Widerstand haben wie die Thermosäule. Geeignet sind gute Spiegelgalvanometer, und das neuerdings von ZEISS hergestellte Schleifengalvanometer mit einem Widerstand von etwa 10 Ω, das mit stark vergrößernden Mikroskopen abgelesen wird. (Weiteres hierzu S. 887.)

Strahlungsmessungen mit lichtelektrischen Alkalizellen sind besonders für das kurzwellige Spektralgebiet geeignet[6]). Die Ausbildung der Methode

[1]) J. Franklin Inst. 178, 299. 1915.

[2]) Z. wiss. Phot. 22, 125. 1923.

[3]) Zur Messung sehr geringer Lichtintensitäten vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 139.

[4]) Beschrieben bei WEIGERT, Opt. Meth. S. 199.

[5]) Betr. Vakuumthermosäulen vgl. KOHLRAUSCH, Prakt. Phys. 16. Aufl. S. 459. — MOLL und BURGER, Z. Physik 32, 575. 1925. Zu beziehen bei ZEISS-Jena, HILGER-London, KIPP & ZONEN, Delft.

[6]) LENARD, Handb. d. Exp.-Phys., XXIII, S. 1505.

für chemische Messungen bei v. HALBAN und GEIGEL[1]), v. HALBAN und SIEDENTOPF[2]), v. HALBAN und EBERT[3]), POHL[4]), SUHRMANN[5]). Daselbst auch die einschlägige Literatur. Die Meßgenauigkeit kann, besonders mit einer lichtelektrischen Differentialmethode, die beste subjektive um etwa zwei Zehnerpotenzen übersteigen. Alkalizellen mit Edelgasfüllung aus Uviolglas kann man sich nach der ausführlichen Anleitung von ELSTER und GEITEL[6]) selbst herstellen, doch braucht man meistens lange Zeit, bis man gute Zellen erhält[7]). Die lichtelektrischen Ströme können mit Verstärkerröhren verstärkt werden, wodurch die Messung erleichtert werden kann[8]).

Selenzellen und Thalofidzellen (eine lichtelektrische leitende Thalliumsulfidmodifikation[9]) sind für das sichtbare und langwellige Spektrum als lichtempfindliche Zellen zu verwenden. Die Messungen können durch ihre Trägheit gestört werden. Bei diesen objektiven Methoden findet die Messung der zu vergleichenden Lichtströme meistens nicht gleichzeitig, sondern nacheinander statt. Die Lichtquelle muß also in den kurzen Zeiten zwischen den beiden Vergleichsmessungen praktisch konstant brennen, und in die Resultate gehen die ganzen Fehler der Inkonstanz der Lichtquellen ein, auf welche S. 828 u. 830 hingewiesen wurde. Eine Genauigkeit von 2 % ist nur unter besonders günstigen Verhältnissen zu erreichen. Die elektrischen Messungen sind meist genauer als die Konstanz der Lichtquelle.

Durch eine Differentialmethode kann man sich von diesen Fehlern freimachen, bei der, ebenso wie bei der subjektiven Photometrie zwei von derselben Lichtquelle auf verschiedenen Wegen dem Photometer zugeleiteten Lichtströme durch eine elektrische Nullmethode auf Gleichheit eingestellt werden. Beispiele für derartige, sehr genaue, objektiveDifferentialmessungen[10])

---

1) Z. physikal. Ch. **96**, 214. 1920.

2) Ebenda **100**, 208. 1922.

3) Ebenda **112**, 331. 1924. Z. Physik **14**, 182. 1923.

4) Naturw. **15**, 933; 1927.

5) Physikal. Z. **30**, 959; 1929.

6) Physikal. Z. **12**, 609, 1911; **14**, 741, 1913; KOHLRAUSCH, Prakt. Physik, 16. Aufl. S. 748.

7) Lichtelektrische Zellen, die für den modernen Bildfunk technisch in guter Qualität ausgeführt werden, bei O. PRESSLER, Leipzig, außerdem bei GÜNTHER und TEGETMEYER, Braunschweig, — auch aus Quarz — (wo auch die für die Messungen besonders geeigneten WULFschen Einfadenelektrometer zu beziehen sind), ALBERT SALZMANN, Hamburg, Durchschnittstraße 22; OSRAM-GESELLSCHAFT, Berlin.

8) ROSENBERG, Naturw. **9**, 359, 389, 1921.

9) CASE, Physik. Ber. **15**, 289. 1920, zu beziehen durch THE CASE LABORATORIES, New-York.

10) WEIGERT, Opt. Meth. S. 145.

bei P. P. KOCH und GOOS[1]), WILDERMUTH[2]), v. HALBAN und SIEDENTOPF l. c., GIBSON[3]), DOBSON[4]), TOY[5]) und anderen.

Die Anordnung von KOCH ist ein lichtelektrisches **Mikrophotometer**, welches speziell zur Ausmessung der Schwärzungen von Spektrallinien, von Röntgenlinien, DEBYE-SCHERRER-Diagrammen usw. verwendbar ist. Die Strahlen einer Lichtquelle werden durch einen Mikroskopkondensor auf die mechanisch verschiebbare Spektralplatte geworfen und nach der Absorption in den geschwärzten Plattenstellen einer lichtelektrischen Zelle, die mit einem Fadenelektrometer verbunden ist, zugeführt. Die Ausschläge des Elektrometers werden auf einem vorbeibewegten Bromsilberpapier registriert, dessen Verschiebung mit dem Bewegungsmechanismus für die Spektralplatte gekoppelt ist, so daß die Abszissen der lichtelektrischen Registrierkurven in einem bestimmten Übersetzungsverhältnis zu Abständen der Linien auf dem Spektrogramm stehen. Die Messungen werden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg, und von dem Physikalischen Institut der Universität Hamburg übernommen. Die Anordnungen von KOCH und GOOS werden von den ASKANIA-WERKEN (Berlin-Friedenau) und von KRÜSS (Hamburg) ausgeführt, andere Konstruktionen mit lichtelektrischen Zellen und Thermosäulen, die dieselben Messungen erlauben, werden von ZEISS-Jena und KIPP & ZONEN (Delft) hergestellt. Für quantitative Resultate müssen die Spektrogramme einige bekannte Intensitätsmarken enthalten, aus denen dann die wahren Schwärzungen abgeleitet werden können.

Für Messungen im Ultraviolett ist als indirekte Methode die von WINTHER[6]) vorgeschlagene **Fluorometrie** zu nennen, welche auf der subjektiven Bestimmung von Fluoreszenzhelligkeiten geeichter fluoreszierender Stoffe beruht, die durch die zu messenden ultravioletten Lichtströme zur Fluoreszenz angeregt werden.

Heterochrome Photometrie. Wenn die Vergleichsfelder verschieden gefärbt sind, ist die Einstellung auf Gleichheit der Helligkeit mit dem Auge sehr unsicher. Man stellt dann im allgemeinen auf gleiche „Eindruckshelligkeit" ein, wobei aber natürlich die scharfe Trennungskante wegen der verschiedenen Färbung der beiden Felder niemals verschwindet. Hier

---

Ann. Physik 39, 705 1912; Physikal. Z. 27, 41. 1926; Goos, Z. Instr. 41, 313. 1921.

[2]) PFLÜGERS Arch. 183, 91. 1920.

[3]) GIBSON und Mitarbeiter, Scient. Pap. Bur. of Stand. 18, 134. 1922.

[4]) Pr. Roy. Soc. (A) 104, 28. 1923.

[5]) Journ. of Scient. Instr. 4, 369. 1927.

[6]) Z. Elektrochem. 19, 389. 1913, Z. wiss. Phot. 22, 33. 1922.

sind die Methoden der heterochromen Photometrie anzuwenden, wegen derer kritischen Vergleichung auf die Zusammenstellung von A. KOHLRAUSCH[1]) verwiesen sei.

Der Vergleich der Eindruckshelligkeit verschiedener Farben ist auch durch objektive Messungen möglich, indem man z. B. als lichtempfindliches Instrument eine lichtelektrische Caesium-Zelle verwendet, die annähernd dasselbe Empfindlichkeitsspektrum wie das normal farbentüchtige Auge hat oder nach COBLENTZ und EMERSON[2]) eine Thermosäule mit einem Filter, das für jede Farbe den Bruchteil der auffallenden Energie durchläßt, der seiner Leuchtwirkung proportional ist.

Pyrometrie. Temperaturen oberhalb der deutlichen Glühtemperatur kann man mit optischen Pyrometern photometrisch messen, wenn der glühende Körper annähernd schwarz strahlt[3]). Sehr bequem ist das Beobachtungsrohr nach HOLBORN und KURLBAUM, das eine kleine Kohlenglühlampe von 4 Volt enthält, in deren Fadenebene (in der Fig. 612 um 90° gedreht) das Bild der glühenden Fläche, nötigenfalls durch Reflexion an den unbelegten Hypotenusenflächen von Prismen oder Graugläsern bekannt geschwächt, durch eine Objektivlinse entworfen wird, und gleichzeitig mit dem Bügel durch das Okular scharf durch ein dunkelrotes Glas anvisiert wird. Die Glühtemperatur des Fadens kann mit einem Regulierwiderstand verändert und die Stromstärke an einem Meßinstrument abgelesen werden. Man reguliert, bis der bei zu hoher Temperatur des Fadens helle Glühfaden auf dunklerem Grund gerade „untertaucht". Die Eichung des Meßinstrumentes auf Temperaturen erfolgt mit einem glühenden Körper,

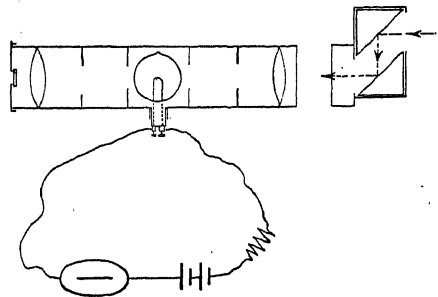



Fig. 612. Pyrometer.

[1]) PFLÜGERS Arch. 200, 216. 1923; vgl. außerdem GIBSON, Physikal. Ber. 5, 1694. 1924. Vgl. auch SCHRÖDINGER, Ann. Physik 63, 397. 1920; MÜLLER-POUILLET, Handb. d. Physik, 2. Aufl., 1926, Bd. II,1, S. 544. v. KRIES, Naturw. 11, 561. 1923; BRODHUN, Erg. d. exakt. Naturw., 6, 246. 1927; VOEGE, Phot. Korr. 65, 218. 1929; LUTHER, Z. techn. Physik 8, 555. 1927; SCHAUM, Z. physikal. Ch. 131, 231. 1928.

[2]) Bur. of Stand. Bull. 14, 231. 1918, DORCAS u. FORBES, J. Am. chem. Soc. 49, 3081. 1927.

[3]) Nach KOHLRAUSCH, 16. Aufl., S. 151; HOLBORN und KURLBAUM, Ann. Physik 10, 225, 1903; HENNING, (mit Spektralphotometer), Z. Instr. 30, 62, 1910; PIRANI (mit Farbfiltern), Verh. Dtsch. physikal. Ges. 15, 826. 1913; v. WARTENBERG u. MOEHL, Z. physikal. Ch. 128, 445. 1927.

dessen schwarze Temperatur mit Thermoelementen bestimmt wird. (Zu beziehen durch SIEMENS & HALSKE „Glühfadenpyrometer" und SCHMIDT & HAENSCH, Berlin.)

Das Wannerpyrometer (SCHMIDT & HAENSCH, Berlin, DR. R. HASE, Hannover) besteht aus einem Spektralpolarisationsphotometer nach KÖNIG (S. 870), das eine kleine Glühlampe enthält, die den einen Spalt durch ein Mattglas erleuchtet und mit einem Regulierwiderstand auf immer dieselbe Helligkeit eingestellt wird. Durch den anderen Spalt wird die zu messende glühende Oberfläche anvisiert und durch Drehen des Analysators auf gleiche Helligkeit der beiden Halbschattenfelder eingestellt. Die Ermittlung des richtigen Vorschaltwiderstands geschieht durch Eichung mit einer beigegebenen Amylacetatlampe vor dem zweiten Spalt, und die Temperatur der unbekannten glühenden Oberfläche, deren Strahlung nötigenfalls durch ein dunkles Grauglas geschwächt wird, ist mit Tabellen aus der Analysatorstellung abzulesen.

Da die spektrale Energieverteilung von der Temperatur des glühenden schwarzen Körpers abhängt, ist das Verhältnis der Intensität der kurzwelligen und langwelligen Farben je nach der Temperatur verschieden. Hierauf ist die Methode von HNATEK[1]) zur photographischen Temperaturbestimmung mit streng selektiven Farbfiltern begründet.

Messung der Schwärzung photographischer Schichten. Hierfür sind eine Anzahl spezieller photographischer Methoden ausgebildet[2]). Es handelt sich in diesen Fällen gleichzeitig um die Messung trüber Medien, die nur mit viel geringerer Sicherheit durchzuführen ist als die Bestimmung der Absorption klar durchsichtiger Systeme[3]).

Spektralphotometrie[4]). Durch korrekte Kombination eines Photometers mit einem Monochromator (Zusammenfallen der optischen Achsen und der Pupillen) ist jedes Photometer in ein Spektralphotometer umzuwandeln, mit dem man Intensitäten und Lichtschwächungen in den verschiedenen Teilen des Spektrums messen kann. Meistens sind beide Teile in einem Instrument vereinigt.

[1]) Z. wiss. Phot. 22, 92. 1923, vgl. auch HENNING, Physikal. Ber. 6, 876. 1925.

[2]) Vgl. die großen Handbücher der Photographie und WEIGERT, Opt. Meth. S. 165 ff.

[3]) Ebenda S. 159, 170.

[4]) Vgl. die großen Zusammenstellungen über das für den Chemiker besonders wichtige Gebiet u. a. bei LEY, Handb. d. Physik, Bd. XIX und XXI; JOOS, Handb. d. Exper.-Phys., Bd. XXII; SCHEIBE, Handb. d. biol. Arbeits-Methoden v. ABDERHALDEN, Abt. II, 2, Lfg. 284; LIFSCHITZ, Spektroskopie und Kolorimetrie; WEIGERT, Opt. Meth. S. 175.

Ganz allgemein werden die Messungen durch Vergleiche in demselben Spektralgebiet ausgeführt, um die Fehlerquellen der heterochromen Photometrie auszuschalten. Die Empfindlichkeit der Spektralphotometer hängt von der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des Aufnahmeinstrumentes (Auge, Thermosäule, Photozelle usw.) ab. Besonders wichtig ist für chemische Zwecke die Untersuchung der Absorptionsspektren. Man erkennt die großen Unterschiede der Absorption verschiedener Stoffe schon durch eine qualitative Beobachtung mit einem gewöhnlichen Spektroskop, mit dem man die Gebiete der selektiven Absorption (Banden, Streifen oder Linien) um so deutlicher erkennen kann, je kleiner die Dispersion des Spektroskops ist. Die qualitative Absorptionsspektralanalyse ist besonders von FORMANEK[1]) ausgebildet worden. Auf dem photographischen Spektrogramm einer im Ultraviolett absorbierenden Substanz erscheinen die Absorptionsgebiete als Lücken in dem geschwärzten Spektrum. Eine genaue Untersuchung der absorbierenden Eigenschaften mit subjektiven und photographischen qualitativen Methoden ist nicht möglich, da das Aussehen des Spektrums durch die schon erwähnte Empfindlichkeitsverteilung des Auges oder der photographischen Platte gefälscht .wird[2]).

Es müssen deshalb zur näheren Charakterisierung absorbierender Stoffe unbedingt quantitative spektralphotometrische Messungen ausgeführt werden, um das Absorptionsspektrum ermitteln zu können, welches für jede absorbierende Substanz charakteristisch ist.

Die Grundlage der gesamten Absorptionsspektralphotometrie ist das **LAMBERT-BEERsche Absorptionsgesetz,** welches das Verhältnis $\frac{I_0}{I}$ der auf eine absorbierende Substanz auffallenden Lichtintensität zur hindurchtretenden in Beziehung zur Konzentration c des absorbierenden Stoffes und der Schichtdicke d bringt. Der Logarithmus dieses Verhältnisses wird als „Extinktion“ E bezeichnet

K ist die Extinktionskonstante für eine bestimmte Wellenlänge λ, ihr Wert im gesamten Spektrum ist das „Extinktionsspektrum“, und seine graphische Darstellung ergibt die „Extinktionskurve“. Falls das Absorptionsgesetz gültig ist, ist K unabhängig von c und d, und die Prüfung des Gesetzes geschieht so, daß für verschiedene Schichtdicken und Kon-

[1]) Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, Berlin 1908.

[2]) WEIGERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1496. 1916.

zentrationen die Lichtschwächung photometrisch bestimmt und die Konstanz von K geprüft wird. Es ist stets die Einheit anzugeben, in der c und d gemessen ist. Wenn in einem absorbierenden System, etwa in einer Lösung, mehrere Stoffe (1, 2, ...) enthalten sind, welche dieselbe Wellenlänge λ absorbieren, gilt die additive Beziehung

aus der man bei bekannten Werten von K_1, K_2 ... quantitativ die Konzentration der verschiedenen Stoffe photometrisch bestimmen kann[1] u.[2].

Wenn man in einem Koordinatennetz nicht die Extinktionen selbst sondern ihre Logarithmen auf der Ordinate über einer Wellenlängenabszisse aufträgt, ist die Form dieser logarithmischen Extinktionskurve unabhängig von den Konzentrationen und Schichtdicken. Sie erlaubt also auch für Systeme, deren Konzentrationen nicht bekannt sind, eine für diesen Stoff charakteristische Kurvenform, die „typische Farbkurve" zu konstruieren. Die Absorptionsspektren sind quantitativ oder qualitativ für eine sehr große Zahl von Stoffen bestimmt und in Tabellen und Atlanten zusammengestellt[3].

Abweichungen vom Absorptionsgesetz machen sich besonders deutlich bei dieser logarithmischen Auftragung bemerkbar. Eine gefundene Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes deutet darauf hin, daß in dem absorbierenden System durch chemische Umsetzungen oder durch Nähewirkung eng benachbarter Teilchen neue Absorptionen auftreten. Sie erlauben also einen Einblick in den optischen Zustand des Systems.

Photometrische Genauigkeit. Um sich bei der wichtigen Diskussion der Abweichungen von dem normalen Verlauf der Kurven nicht zu täuschen, muß man sich darüber klar sein, daß die normalen photometrischen Methoden mit Fehlern behaftet sind, die nicht durch die eigentliche absorbierende Substanz hervorgerufen werden. Da die Extinktion das logarithmische Intensitätsverhältnis ist, ist der Fehler, welcher z. B. in eine Konzentrationsbestimmung hineinkommt, abhängig von dem absoluten Wert von E[4].

---

[1] Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1496. 1916.

[2] Krüss, Kolorimetrie und Spektralphotometrie; Reiff, Z. physikal. Ch. 76, 21. 1911.

[3] Uhler and Wood, Atlas of Abs. Spectra, Washington, 1907; Mees, Atlas of Abs. Spectra, London, 1909; Lasareff, Atlas des Spectra des substances colorantes, Leningrad, 1927 (zahlreiche spektralphotometrische Messungen); v. Halban, Landolt-Börnstein, IV. Aufl. und Erg.-Bd.; Luckiesh, J. Franklin Inst. 184, 73—94, 227—250. 1917.

[4] v. Halban und Ebert, Z. physikal. Ch. 112, 333. 1924.

Eine Übersicht über die möglichen Fehler ergibt die Tatsache, daß z. B. bei subjektiven photometrischen Methoden die Extinktion nur bis 0,004 genau bestimmt werden kann, weil nach S. 858 das Intensitätsverhältnis nur auf 1% genau zu messen ist. Bei einer Extinktion von 0,1 würde dies einem Fehler von 4% der Extinktion entsprechen, der auch in die Extinktionskonstante und die photometrisch zu bestimmende Konzentration hereinkommt. Bei einer Extinktion von 1 beträgt der Fehler nur 0,4%. Im allgemeinen wird man, wenn die Lichtintensitäten nicht direkt mit dem Auge, sondern photographisch gemessen werden, erheblich größere Ablesefehler als 1% von I machen, wodurch die Fehler für k und c entsprechend vergrößert werden[1]). So kann man bei photographischen Photometrierungen wegen der Ungleichmäßigkeit der einzelnen Plattenstellen allerhöchstens mit einer logarithmischen Genauigkeit von 0,02 (5% von I) rechnen, während bei schnellen Durchschnittsbeobachtungen Fehler bei der Intensitätsvergleichung zwischen 25 und 100% nicht selten sind, denen ein logarithmischer Fehler von 0,1—0,3 entspricht. Die Abschätzung dieser photographischen Fehler an verschieden stark geschwärzten Platten ist nur dann möglich, wenn man sich über die Eigenschaften der photographischen Platte durch Aufnahme einer Schwärzungskurve oder Detailkurve eine genügende Erfahrung verschafft hat (S. 848).

Die durch diese allen photometrischen Methoden anhaftende Unsicherheit in E, k und c eingehenden Fehler (ΔE, Δk, Δc) sind für verschiedene Lichtschwächungen ΔI und Extinktionen E in der folgenden Tabelle zusammengestellt[2]).

Lichtschwächungen		ΔE, Δk, Δc bei einer Meßgenauigkeit von				
ΔI	$E = \log \frac{I_0}{I}$	1%	5%	10%	25%	100%
90%	1,0000	0,43	2,17	4,2	10	30% von E
50%	0,3010	1,46	7,2	14	30	100% von E
10%	0,0458	9,6	47	90	200	700% von E
5%	0,0223	20	100	200	400	1400% von E
1%	0,0044	100	500	1000	2000	7000% von E

Die subjektiven spektralphotometrischen Messungen werden meistens mit Spektralphotometern ausgeführt, die gleichzeitig ein Spektroskop und ein Photometer enthalten, deren verschiedene Anordnung aus den Lehrbüchern der Optik und Photometrie zu ersehen ist[3]). Am bequemsten für

1) KOCH, Ann. Physik **30**, 867. 1909.

2) Nach Vorschlag von v. HALBAN.

3) Vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 189.

chemische Absorptionsmessungen ist das **Polarisationsspektralphotometer nach König und Martens**[1]). Die absorbierenden Lösungen können in Beobachtungsröhren von 2, 5, 12 und 25 cm Länge untersucht werden, von denen je ein Paar dem Instrument beigegeben wird. Für noch kleinere Schichtdicken werden in die 2 cm-Rohre Glasfüllstücke von 10 mm oder 19 mm Dicke (Schulzsche Körper) eingelegt, die Flüssigkeitsdicken von 10 oder 1 mm übrig lassen. Eine bequeme mit dem Instrument zu verbindende Beleuchtungsvorrichtung nach Martens bewirkt eine sehr gleichmäßige Helligkeit der zu vergleichenden Lichtströme.

Als Lichtquelle verwendet man für Beobachtungen in kontinuierlichen Spektren, aus denen ein enger Wellenlängenbereich durch den Okularspalt isoliert ist, eine Osram-Azolampe, Bandlampe oder Wolfram-Bogenlampe und für reines monochromatisches Licht die leicht zu trennenden Liniengruppen der Quecksilber- oder Amalgamlampen[2]). Die Messungen mit dem Instrument werden meistens nach der „Vertauschmethode" gemacht, bei der die Gleichheitswinkel des Analysators beim Einschalten der Rohre mit dem Lösungsmittel und der Lösung in die beiden Lichtströme zweimal mit vertauschten Stellungen gemessen werden (α_1 und α_2). Der Wert $\operatorname{tg} \alpha_1/\operatorname{tg} \alpha_2$ (nicht die Quadratformel S. 861) ergibt dann direkt die Lichtschwächung durch den gelösten Stoff nach Abzug der Lichtverluste durch Absorption im Lösungsmittel und durch Reflexion an den Abschlußplatten[3]). Die photometrische Einstellgenauigkeit kann bei guter Justierung des Instrumentes in den physiologisch hellen, mittleren Spektralgebieten für einen geübten Beobachter die Grenze von 1 % erreichen. Bei starken Extinktionen (2,0 und mehr) beobachtet man leicht eine etwas verschiedene Farbennuance der Vergleichsfelder, die von falschem Licht auf der Seite des reinen Lösungsmittels herrührt. Man kann dieser Störung durch Farbfilter abhelfen, die lediglich die Meßfarbe durchlassen. Man kann das Meßbereich bei genügend starken Lichtquellen erweitern, indem man auf der Lösungsmittelseite ein farbiges Glas von der Farbe der Lösung oder ein dunkles Graufilter einschaltet, dessen Extinktion vorher bestimmt wird, und zu der im Instrument gemessenen Extinktion der unbekannten Lösung hinzuaddiert wird. Man kann so noch Extinktionen bis etwa 4,0 messen.

---

[1]) Martens und Grünbaum, Ann. Physik **12**, 1004. 1907.—Hersteller: Schmidt & Haensch, Berlin. Das genaue Studium der Originalabhandlung ist vor dem Beginn der Messungen unbedingt erforderlich.

[2]) Bei den Amalgamlampen wirkt die schwankende Intensität der „Amalgam"-Linien manchmal störend. Man muß dann ruhige Perioden für die Messung abwarten.

[3]) Martens und Grünbaum, l. c., S. 990; Kohlrausch, Prakt. Phys., 16. Aufl. S. 427; Weigert, Opt. Meth. S. 164; Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, Leipzig 1928, S. 150.

Das WANNERsche Pyrometer (S. 866) ist von NERNST und HILDEBRAND[1]) zu einem brauchbaren Spektralphotometer ausgebildet worden.

Eine schnelle Messung der Absorption von Lösungen ist unter Verzicht auf absolute Bestimmungen nach der Methode von WEIGERT[2]) möglich, indem mittels eines Monochromators das unbekannte Spektrum mit dem Absorptionsspektrum einer gut bekannten Normallösung in verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken verglichen wird, für welche das BEERsche Gesetz gilt. Eine solche Lösung ist ein äquimolares Gemisch von $CuSO_4$ und K_2CrO_4 in 2-n. Ammoniak[3]). Die größte herstellbare Konzentration der Komponenten ist 0,1-molar.

Noch schneller, in wenigen Minuten, ermöglicht die Bestimmung von Absorptions- und Reflexions-Spektren der **Spektrodensograph** von GOLDBERG[4]). Das Instrument erlaubt nach einem neuen Prinzip die direkte Aufzeichnung der Spektralkurven.

Durch Verwendung von Farbfiltern, die nur ein sehr enges Spektralgebiet durchlassen oder noch strenger, indem man als Lichtquelle eine Lampe mit weit auseinander liegenden Liniengruppen (Hg-Lampen) verwendet, kann jedes Photometer für spektralphotometrische Messungen in den Durchlässigkeitsgebieten der Filter verwendet werden. (Stufenphotometer von ZEISS S. 861.)

Wenn man die photometrischen Vergleichsfelder nicht mit dem Auge beobachtet, sondern mit einer photographischen Kamera photographiert, lassen sich alle subjektiven Spektralphotometer auch im langwelligen **Ultraviolett**, das von den Glaslinsen und Prismen noch durchgelassen wird, verwenden (LUTHER). Von SCHMIDT & HAENSCH wird ein Polarisationsphotometer nach dem KÖNIGschen Prinzip hergestellt, bei dem nur ultraviolettdurchlässige Quarz-, Fluorit- und Kalkspat-Optik verwendet wird, so daß auch Messungen im kurzwelligen Ultraviolett ausführbar sind. Bei allen diesen Messungen werden mit einigen photographischen Reihenaufnahmen (meistens genügen drei Reihen) die Einstellungen der Lichtschwächungssammellinsen für gleiche Schwärzung der photometrischen Vergleichsfelder aufgesucht[5]).

---

[1]) HILDEBRAND, Z. Elektrochem. 14, 349. 1908.

[2]) WEIGERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1513. 1916; SCHEIBE, Chem. Kal. 1930, III, 276; WEIGERT, Opt. Meth. S. 219.

[3]) l. c. v. HALBAN und SIEDENTOPF, Z. physikal. Ch. 100, 208. 1922; LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 897.

[4]) Zu beziehen bei ZEISS-IKON A.-G., Dresden. Vgl. GOLDBERG, Melliands-Textilber, 1927, Heft 5; beschr. bei ELVEGÅRD, STAUDE, WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) 2, 149; 1929; RINNE u. RÖSCH, N. Jahrb. Mineralogie, Beil. Bd. 57 A, 823, 1928.

[5]) Vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 199.

Keilphotometrie. Sehr bequem zur Ermittlung von Absorptionsspektren auf photographischem Wege ist die Verwendung von keilförmigen Küvetten oder Keilen vor dem Spektrographenspalt. Wenn man eine solche mit der absorbierenden Lösung gefüllte Keilküvette vor einem langen Spektrographenspalt anbringt, so erscheint das Spektrumbild auf der photographischen Platte auf der einen Seite von einem kurvenförmigen Schattenrand begrenzt (Fig. 7 der Tafel II)[1]. Diese Schattengrenze entspricht dem Schwellenwert, der je nach dem Spektralgebiet bei verschiedenen Dicken der Lösung in der Keilküvette erreicht wird[2]. Sie steht also in Beziehung zu dem Extinktionsspektrum der betreffenden Substanz. Es ist klar, daß in die Form der Schattengrenze die spektrale Empfindlichkeitsverteilung für die photographische Platte und die Energieverteilung für die verschiedenen Strahlenarten in der Lichtquelle eingeht. Sie gibt daher im allgemeinen nur ein verzerrtes Bild der Extinktionskurve, die allerdings bei Verwendung immer desselben Plattenmaterials und derselben Lichtquelle für die absorbierende Lösung charakteristisch ist.

Quantitativ kann man die Extinktionskurve selbst bestimmen, wenn man vor dem Spalt einen für verschiedene Spektralgebiete geeichten Graukeil (S. 844) anbringt (die nach dem Rezept von GOLDBERG von der ZEISS-IKON A.-G. hergestellten „Graukeile" zeigen eine nach dem Ultraviolett ansteigende Keilkonstante α_λ[3]), und durch diesen allein und mit der absorbierenden Lösung von bekannter Schichtdicke hindurch das Spektrogramm zweimal auf derselben Platte aufnimmt. Man muß dann die Höhe der Schattengrenze bei Anwesenheit (h) und Abwesenheit (h_0) der absorbierenden Substanz bestimmen und kann mit den Formeln

$$\iota = a_\lambda (h_0 - \text{[illegible]} \cdot \frac{}{c\,d}$$

in den einzelnen Spektrallinien die Extinktionen E_λ und die Extinktionskonstanten K_λ ermitteln. Näheres bei EWEST und LUTHER[4].

HARTLEY-BALY-Methode. Als eine Keilmethode zur photographischen Photometrie ist auch die bekannteste Anordnung nach HARTLEY zu betrachten,

---

[1]) Nach UHLER und WOOD: Carnegie-Institution Nr. 71, Washington 1907; WOOD, Phys. Optics, S. 437.

[2]) Man kann die Schattengrenze genauer festlegen, wenn man über die photographische Platte nach dem Vorschlag LUTHERS (EWEST, Diss., Berlin 1913) einen Gazestoff legt, dessen Maschen an der Grenze unsichtbar werden.

[3]) Vgl. v. HALBAN und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. 100, 218. 1922; 112, 332. 1924. HYMAN, Diss., Leipzig 1924.

[4]) EWEST, Diss. Berlin 1913; WEIGERT, Opt. Meth. S. 141.

die besonders von BALY ausgebildet worden ist[1]. Da der lange Spektrographenspalt nur schwierig gleichmäßig zu beleuchten ist, wird mit einem kurzen Spalt gearbeitet, und für jede Schichtdicke der absorbierenden Lösung ein besonderes Spektrum aufgenommen. Man erreicht die einer Keilküvette entsprechende stufenweise Veränderung der Schichtdicken mit dem S. 842 u. 855 erwähnten Balyrohr, das mit der absorbierenden Lösung gefüllt wird. Um ein möglichst großes Intervall des Produktes cd mit einem normalen Balyrohr zu übergreifen, füllt man es nacheinander mit verschieden konzentrierten Lösungen. Damit in dem Serien-Spektrogramm die bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Spektren in regelmäßiger Weise aneinander anschließen, läßt man die Schichtdicken von Spektrum zu Spektrum in einer geometrischen Reihe anwachsen (Fig. 8 der Tafel II). Für solche Serienaufnahmen (vgl. auch die weiter unten zu beschreibende quantitative Methode der photographischen Spektralphotometrie) sind die S. 842 erwähnten logarithmisch abgestuften Kammern nach SCHEIBE (ZEISS-Jena) bequem.

Um Irrtümer bei der Aufnahme zu vermeiden, durch die das regelmäßige Aussehen des Spektrogramms verdorben würde, ist es notwendig, sich vor der Aufnahme eine übersichtliche Tabelle herzustellen, in der man vorteilhaft die Rubriken in folgender Reihenfolge anordnet:

1. Stellung der Kassettenverschiebung; 2. laufende Nummer des Spektrums; 3. Konzentration; 4. Schichtdicke; 5. $c \cdot d$; 6. $\log c \cdot d$; 7. Raum für Ausmessungen am Negativ.

Die Einstellung der Lichtquelle (Fe-Bogen, Fe- oder Fe-Ni-Funken, Al-Funken unter Wasser, kontinuierliches Wasserstoffspektrum, Quecksilberlampe usw. vgl. S. 836) des Kondensors, Balyrohrs und der Innenblende des Spektrographen erfolgt nach S. 851 und 855.

Die Einzelaufnahmen werden alle mit einem in den Strahlengang gestellten leichten Schirm als Verschluß gemacht, mit derselben Expositionszeit, die durch einen Vorversuch festgestellt wird. Für kürzere Aufnahmezeiten als fünf Sekunden kann man einen photographischen Verschluß mit einem Uhrwerk-Selbstauslöser verwenden, längere als einige Minuten würden die Dauer der Gesamtaufnahme unbequem verlängern.

Man beginnt die eigentliche Aufnahme mit dem Bezugsspektrum an geeigneter Stelle der Platte und füllt dann das Balyrohr mit der verdünn-

---

[1]) Genaue Anweisung für die Aufnahmen u. a. bei REDDELIEN in HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie. Bd. I, S. 280; WEIGERT, Opt. Meth. S. 205. Weiteres bei STARK, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 10, 152. 1913; GELBKE, ebenda 10, 6. 1913 mit zahlreichen praktischen Hinweisen.

testen Lösung in der kleinsten Schichtdicke. Die Aufnahmen werden dann in der Reihenfolge der geometrisch wachsenden cd nach der vorbereiteten Tabelle ausgeführt. Bei unbekannten Stoffen ist es vorteilhaft, eine Probeaufnahme mit einem möglichst weiten cd-Intervall in großen Stufen herzustellen, und bei der eigentlichen Aufnahme dann die Stufen feiner zu unterteilen.

Die Ausmessung des Spektrogramms erfolgt nach dem Vorschlag von HARTLEY und BALY so, daß in jedem Spektrum mit einer Wellenlängenskala (S. 854) die Wellenlänge oder Schwingungszahl der letzten sichtbaren Spektrallinie ermittelt und in die Spalte 7 der Tabelle eingetragen wird. Hierbei wird man deutlich die Unsicherheit bemerken, welche in die Ausmessung durch die verschiedene Intensität der einzelnen Linien hineinkommt, da natürlich eine starke Linie der Lichtquelle noch bei größeren Schichtdicken erscheint als eine schwächere. Man erkennt diese Unregelmäßigkeiten im Spektrum leicht als nicht durch die absorbierende Substanz bedingt und eliminiert sie bei der Konstruktion der Kurven gefühlsmäßig. Doch wird natürlich hierdurch der objektive Wert der Messung wesentlich beeinträchtigt. Man trägt dann den zu einem Spektrum gehörigen Wert $\log c \cdot d$ über den ausgemessenen Wellenlängen oder Schwingungszahlen als Abszisse auf der Ordinate auf und verbindet die so gefundenen Punkte durch eine „Schwingungskurve", welche dieselbe Form wie die Schattengrenze in den Spektrenserien hat. Fig. 8 der Tafel II gibt die Aufnahme von KNO_3 in Wasser wieder.

Um negative Logarithmen auf der Ordinate zu vermeiden, ist es üblich, nicht $\log c \cdot d$ direkt, sondern den Logarithmus der Schichtdicke aufzutragen, bei der die Lösung von der kleinsten Konzentration den Wert von $c \cdot d$ haben würde. (Beispiele in der neueren organisch-chemischen Literatur.)

Bei der Diskussion der Spektrogramme sind die Anschlußstellen der bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Spektrenserien von Bedeutung, da sie einen qualitativen Aufschluß über die Gültigkeit des BEERschen Gesetzes ergeben und darüber entscheiden, ob man überhaupt die beobachtete Kurve als charakteristisch für einen bestimmten absorbierenden Stoff anzusehen hat. Eine Verschiebung der Grenzwellenlängen bei verschiedenem c und gleichem $c \cdot d$ deutet auf Abweichungen von dem Gesetz hin. Doch muß man sich hier vor Täuschungen bewahren, welche durch Eigenabsorption des Lösungsmittels und durch ungleichmäßige Beleuchtung bei verschiedenen Schichtdicken in die Resultate hineinkommen können. Besonders auf die Reinigung der organischen Lösungsmittel ist deshalb

große Sorgfalt zu verwenden (S. 878)[1]. Der Wert der Aufnahmen kann durch eine ungünstige Wahl des Kittes sehr beeinträchtigt werden, mit dem die Quarzplatten des Balyrohres angesetzt sind. Im allgemeinen kommt man mit Fischleim für organische und mit einem Harzkitt für wässerige Lösungen aus. Alkalische Lösungen sind aber nur mit kittlosen Gefäßen zu messen (Küvettensatz nach SCHEIBE S. 842).

Quantitative photographische Spektralphotographie. Wegen der S. 872 erwähnten Verzerrung der Schwellenwert-Kurven ist die HARTLEY-BALY-Methode nur als eine halbquantitative zu betrachten. Ihr quantitativer Wert besteht darin, daß bei Verwendung desselben Plattenmaterials und derselben Lichtquelle die Form der Schwingungskurve bei Gültigkeit des BEERschen Gesetzes für eine bestimmte absorbierende Substanz charakteristisch ist. Es lassen sich dann auch Konzentrationsbestimmungen an einer unbekannten Lösung ausführen[2], wobei die Fehlergrenzen wegen der Unsicherheit der Festlegung des photographischen Schwellenwertes allerdings ziemlich groß sind.

Das Prinzip der Serienaufnahmen nach HARTLEY-BALY ist von HENRI[3], SCHÄFER[4], LIFSCHITZ[5], HILGER[6], SCHEIBE[7], WINTHER[8] und WEIGERT und HYMAN[9] zur Ermittlung quantitativer Extinktionskurven ausgebildet worden, indem ganz allgemein die in den Absorptionsspektren der Lösungen auftretenden Schwärzungen mit den Schwärzungen in einem bekannten Spektrum verglichen werden[10]. Die Vergleichsspektren werden bei HENRI mit Einschaltung des reinen Lösungsmittels, aber mit einer kleineren Expositionszeit t_0 zwischen je zwei Lösungsspektren mit der Expositionszeit t gedruckt (Fig. 9 der Tafel III). Sie erscheinen dadurch auf dem Negativ im allgemeinen weniger geschwärzt als die Lösungsspektren in ihren

[1]) Angaben hierfür bei REDDELIEN l. c. und bei HENRI, Bl. Soc. chim. biol. **6**, 299. 1924. SCHEIBE, MAY, FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1335. 1924. WEIGERT, Opt. Meth. S. 212.

[2]) Vgl. HÜTTIG, Z. physikal. Ch. **88**, 172. 1914.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1804. 1913; Physikal. Z. **14**, 576. 1913.

[4]) Z. angew. Ch. **33**, 25. 1920.

[5]) Z. wiss. Phot. **16**, 140. 1916.

[6]) Druckschrift v. A. HILGER-Ltd., London; J. chem. Soc. London **115**, 312. 1919; Scient. Pap. Bur. Stand. **18**, 128. 1921; J. chem. Soc. London **115**, 312. 1919.

[7]) SCHEIBE, MAY, FISCHER l. c.

[8]) Z. wiss. Phot. **22**, 33, 125. 1923.

[9]) HYMAN, Diss., Leipzig 1924. WEIGERT, Opt. Meth. S. 215.

[10]) Vgl. die ausführliche Besprechung der Methoden, außer in den zitierten Originalmitteilungen bei: SCHEIBE in ABDERHALDENS Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden Abt. II, Teil 2, Heft 10. 1929 und WEIGERT, Opt. Meth. S. 215 ff.

Durchlässigkeitsgebieten, und es läßt sich zwischen diesen und den Bandengebieten eine oder mehrere Wellenlängen auffinden, welche im Lösungs- und Lösungsmittelspektrum gleich stark geschwärzt erscheinen. Für diese Wellenlängen gilt dann

$$E = p \log \frac{t_1}{t_0}; \qquad k = \frac{p}{c\,d} \log \frac{t}{t_0},$$

weil nach der Schwarzschildschen Regel (S. 850) die Schwärzung für $i \cdot t^p = \text{const.}$ dieselbe ist. (Die Einheiten von c und d angeben!)

Bei diesen etwas komplizierteren Serienaufnahmen ist es ebenso wie bei den Hartley-Baly-Aufnahmen unbedingt erforderlich, vorher eine genaue Tabelle aufzustellen.

Die Genauigkeit, mit der die Extinktion und damit auch die Extinktionskonstante bestimmt werden kann, hängt von der photometrischen Genauigkeit ab, mit der die Wellenlänge gleicher Schwärzung in den beiden Vergleichsspektren bestimmt werden kann. Sie wächst also, je unmittelbarer die beiden Spektren aneinandergrenzen (richtige Einstellung der Spaltlänge und der Kassettenverschiebung[1]), je größer die Vergleichsfelder sind (Untersuchung mit einer Lupe oder einem schwach vergrößernden Mikroskop), je weniger die zu vergleichenden Stellen strukturiert sind (Verwendung einer Lichtquelle, die einen kontinuierlichen Grund liefert, und Vergleich der Schwärzungen mit einer engen Spaltblende[2]), je richtiger man sich an den gemessenen Stellen in dem „geraden Stück der Schwärzungskurve" befindet und je kleinere Helligkeitsdetails in diesem Gebiet wiedergegeben werden (Verwendung hart arbeitender Platten und lange Entwicklung). Die Einstellungsgenauigkeit ist wegen der verschieden starken Schwärzung der Platten in dem Vergleichsspektrum im allgemeinen nicht bei allen Wellenlängen gleich. Hierauf muß bei der Diskussion Rücksicht genommen werden, wobei die Tabelle auf S. 869 einen Anhalt geben kann. Der Fehler, der durch die ungenaue Kenntnis der Schwarzschildschen Konstante p, die man für das ganze Spektrum konstant annehmen kann, in die Resultate hinein-

[1] Die unmittelbare Angrenzung der Vergleichsspektren ist durch eine ähnliche Spaltblende, wie sie S. 855 für die Spektralanalyse im Ultraviolett erwähnt wurde, leicht zu erreichen. Wenn man z. B. eine Spaltblende mit drei Öffnungen verwendet, wird die Kassette des Spektrographen erst nach jeder dritten Aufnahme um 3 Spektrumbreiten verschoben. Man arbeitet dann vorteilhaft mit zwei indentischen Balyrohren und macht die Aufnahme bei 2 mit dem Lösungsmittel, bei 1 und 3 mit der Lösung von 2 verschiedenen Schichtdicken, zwischen denen die Schichtdicke des Lösungsmittels bei 2 liege. (Vgl. auch Rössler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2611. 1926.)

[2] Vgl. Howe, Physic. Rev. (2) 8, 680. 1916.

kommt, ist meistens neben den anderen Unsicherheiten zu vernachlässigen, da p nur eine konstante Verschiebung der logarithmischen Extinktionskurve um $\log p$ bewirkt. Hierüber und über die allgemeine Reproduzierbarkeit der Messungen vgl. LEY und VOLBERT[1]), MECKE und LEY[2]).

Bei den anderen S. 875 erwähnten, auf demselben Prinzip der Vergleichsmessungen beruhenden quantitativen Methoden der photographischen Photometrie wird bei SCHÄFER und HILGER eine besonders genaue Angrenzung der beiden zu vergleichenden Spektren durch ein Quarzdoppelprisma vor dem Spalt erreicht (vgl. auch SCHAUM[3])), und bei HILGER und SCHEIBE die Expositionszeit für die Lösungsmittelspektren durch einen rotierenden Sektor mit kleinerem Sektorwinkel als bei den Lösungsspektren verkleinert (Fig. 8 der Tafel II). Die Berechnungsart ist dieselbe wie bei HENRI. Man ist aber von dem durch die zeitliche Inkonstanz der Lichtquelle hervorgerufenen Fehler frei, weil beide Vergleichsspektren von derselben Lichtquelle gleichzeitig erzeugt werden. Das SCHWARZSCHILDsche Gesetz wird bei SCHÄFER durch Verkleinerung der Lichtintensität durch Abstandsvergrößerung der Lichtquelle und bei WINTHER durch Einschaltung eines engmaschigen Drahtnetzes auf dem Kondensor eliminiert. Die Belichtungszeit für beide Vergleichsspektren ist dieselbe. Wenn man das logarithmische Verhältnis der Lichtschwächung E_0 kennt, ist für die Wellenlängen gleicher Schwärzung $E = E_0$ und $K = \frac{E_0}{c\,d}$. Bei der Methode von LIFSCHITZ wird die Platte und die Lichtquelle durch eine Aufnahme einer bekannten absorbierenden Normallösung geeicht, und bei der von WEIGERT-HYMAN werden zwei normale HARTLEY-BALY-Spektrenserien auf einer Platte aufgenommen, die eine jedoch unter Einschaltung eines neutralgrauen Drahtnetzes. Es wird also gewissermaßen mit einer Keilküvette und einer konstanten Zusatzextinktion durch das Netz N photographiert, und die Extinktionskonstante berechnet sich aus den cd-Schwellenwerten in den beiden Spektrenserien für jede Wellenlänge besonders[4]) nach

$$\left[\log \frac{I_0}{I}\right]_{\text{Schwelle}} \qquad {}_1 d_1 = k\,c_2\,d_2 + \ldots, \qquad \ldots \frac{}{c_1\,d_1 - c_2\,d_2}.$$

Es liegt in der Natur des Prinzips der Vergleichsspektren, daß die Wellenlänge gleicher Schwärzung auf den steil abfallenden Rändern der Absorp-

[1]) Z. wiss. Phot. 23, 41. 1924.

[2]) Z. physikal. Ch. 111, 397. 1924.

[3]) Z. wiss. Phot. 19, 56. 1919.

[4]) Es wird also nicht, wie bei der anderen Methode, die Wellenlänge für eine bestimmte Extinktion gesucht, sondern es kann die Extinktion für jede beliebige Spektrallinie einzeln bestimmt werden.

tionsbanden, wo die Schwärzung in dem Lösungsspektrum auf einen sehr kurzen Teil des Spektrums von hohen zu niedrigen Werten abfällt, sehr scharf angegeben werden kann. Doch ist diese Genauigkeit eine nur scheinbare, da eine nur kleine Verschiebung der Kurven in der Horizontalrichtung schon sehr große Veränderungen in der Extinktionskonstante zur Folge hat. Hierauf ist bei der Diskussion der Gültigkeit oder Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes zu achten.

Eine andere, etwas mühsamere Methode der quantitativen photographischen Spektralphotometrie beruht auf der vollkommenen Ausmessung der Spektrenschwärzungen mit einem Mikrophotometer[1]) (S. 864).

Die photographische Spektralphotometrie genügt bei richtiger Diskussion ihrer Fehlermöglichkeiten, unter denen die mögliche Verunreinigung des Lösungsmittels (vgl. S. 875) ganz besonders zu beachten ist, zur Behandlung zahlreicher optischer Absorptionsprobleme. Sie kann mittels sinngemäßer Abänderung der Keilmethoden auch zur Bestimmung der relativen Intensitätsverteilung in einem Emissionsspektrum gebraucht werden, oder bei absoluter Eichung der Aufnahmeplatte mit einer Lichtquelle bekannter Energieverteilung auch zur Messung der Energieverteilung in einer unbekannten Lichtquelle[2]). Ebenso erlaubt sie die Ermittlung des Empfindlichkeitsspektrums der photographischen Materialien selbst.

Thermoelektrische und lichtelektrische Spektralphotometrie. Die Verwendung der objektiven thermoelektrischen und lichtelektrischen Methoden erfolgt nach denselben Prinzipien, die S. 862 besprochen wurden. Die thermoelektrischen sind zur Untersuchung des infraroten Spektralgebietes unerläßlich[3]) und werden mit Spiegel-Spektralapparaten ausgeführt, die keine absorbierenden Glasteile enthalten (Hilger-London, Fuess, Leiss-Berlin-Steglitz). Die Messungen müssen einzeln für jedes Spektralgebiet gemacht werden, das durch einen Monochromator je nach der verlangten Genauigkeit mehr oder weniger rein isoliert wird. Die Bestimmungen erfordern in allen Fällen sehr viel mehr Zeit und Mühe wie die S. 872 bis 878 beschriebenen einfachen photographischen Methoden, welche meist innerhalb zwei Stunden auszuführen sind, und mit einem Blick die Eigenschaften der untersuchten

---

[1]) Eckert und Pummerer, Z. physikal. Ch. 87, 599. 1914; Henri, J. Physique Rad. (6) 3, 184. 1922; Absorptionsmessungen im äußersten Ultraviolett: Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) 5, 355. 1929.

[2]) Vgl. Dorgelo, Z. Physik 13, 206. 1923; 31, 827. 1925.

[3]) Henri, l. c., Études de Photochimie, Paris 1919, S. 34; Gibson und Mitarbeiter, Scient. Pap. Bur. of Stand. 18, 138. 1921; Mecke und Ley, Z. physikal. Ch. 111, 390. 1924; Zusammenfassung bei Laski, Erg. d. exakt. Naturw. 3, 86. 1924. Lecomte, Le Spectre infrarouge, Paris 1928; Rawlins and Taylor, The Infrared analysis of molecular structure, Cambridge 1929; Schaefer, Das infrarote Spektrum, Berlin 1930.

Substanz im ganzen sichtbaren und ultravioletten Spektrum zu übersehen gestatten. Die schwierigeren objektiven Messungen sind aber im infraroten und ultravioletten Spektralgebiet[1]) z. B. dann nicht zu umgehen, wenn kleine Abweichungen vom BEERschen Gesetz mit Sicherheit nachgewiesen werden sollen, die zu weiteren theoretischen Schlüssen führen können. Bei solchen spektralphotometrischen Präzisionsbestimmungen ergeben sich auch Abweichungen vom LAMBERTschen Gesetz (Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke), das in klar durchsichtigen Systemen immer gültig ist[2]), wenn das untersuchte Spektralgebiet in einer steil abfallenden Absorptionsbande zu weit gewählt wurde. Sie können durch engere Spalte des Monochromators verringert werden, wobei jedoch die geringere Lichtintensität des austretenden Lichts eine Grenze setzt.

Messungen im reflektierten Licht. Bei der spektralphotometrischen Untersuchung regelmäßig oder diffus reflektierten Lichtes ist die richtige Zuleitung des reflektierten Lichtstroms zum Photometer wichtig. Im allgemeinen sind die spektralen Unterschiede in den Intensitätskurven bei Oberflächenfarben geringer, als wenn das Licht durch eine absorbiende Substanz hindurchtritt. Es wird hier meistens der von der reflektierenden Oberfläche zurückgeworfene Bruchteil des auffallenden Lichtes angegeben, da die Schichtdicke und Konzentration der färbenden Substanz wegen der ungeordneten Lichtbewegung innerhalb der Oberflächenschicht meistens keine einfache, gesetzmäßige Beziehung zur Lichtschwächung hat. Das direkt von der Oberfläche reflektierte, ungefärbte Licht, die „Albedo“, nivelliert die Intensitätsunterschiede in den Maximis und Minimis der Reflexion[3]).

Kolorimetrie[4]). Wenn das LAMBERT-BEERsche Absorptionsgesetz im sichtbaren Spektralgebiet gültig ist, lassen sich häufig die S. 867 erwähnten spektralphotometrischen analytischen Bestimmungen durch die einfacheren

---

[1]) Vgl. S. 862 bis 864 und die dort angegebene Literatur über lichtelektrische Photometrie. Besonders in den Arbeiten v. HALBANS und seiner Mitarbeiter sind die Bedingungen zur lichtelektrischen Spektralphotometrie ausführlich diskutiert. POHL, Naturw. **15**, 433. 1927; WEIGERT, Opt. Meth. S. 201.

[2]) Abweichungen vom LAMBERTschen Gesetz deuten mit Sicherheit auf Fehler in der angewandten Methodik hin.

[3]) Vgl. GOLDBERG, Der Aufbau d. photogr. Bildes, S. 10; HENNIG und HEUSE, Z. Physik **10**, 111. 1922; Spektrodensograph., S. 871; SCHAUM, Z. wiss. Phot. **26**, 97. 1928; WEIGERT, Opt. Meth. S. 172.

[4]) Vgl. die Zusammenstellungen bei KRÜSS, Kolorimetrie; LÖWE, „Kolorimetrie“ bei STÄHLER, Handb. d. anorg. Arbeitsmethoden; KESSLER bei ABDERHALDEN, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden II, 161; LIFSCHITZ, Spektroskopie und Kolorimetrie; Opt. Meth. S. 248.

kolorimetrischen ersetzen. Wenn für zwei Lösungen die Bedingung $c \cdot d = \text{const.}$ erfüllt ist, erscheinen beide in durchfallendem weißen Licht in gleicher Farbe. Sind c_0 und c die bekannte und unbekannte Konzentration eines färbenden Stoffes, dann gilt

$$c_0 d_0 = c d \qquad \text{und} \qquad c = c_0 \frac{d_0}{d},$$

und man kann daher durch experimentelle Bestimmung des Schichtdickenverhältnisses $\frac{d_0}{d}$ der unbekannten und bekannten Lösung die unbekannte Konzentration optisch ermitteln. In den ganz einfachen Instrumenten (Krüss-Hamburg) können die Schichtdicken durch Zu- und Ablassen der Lösung in den beiden Bestrahlungszylindern verändert werden. Sie sind nur noch selten im Gebrauch. Die Einstellgenauigkeit der Farben wird durch die gute optische Angrenzung der beiden zu vergleichenden gefärbten Felder verbessert. In Fig. 613 ist dies durch Abkratzen des Belags an einer Stelle des ersten Spiegels erreicht, so daß man durch die glasklaren Stellen das vom zweiten Spiegel aus dem zweiten Rohr kommende Licht beobachten kann. Man verändert dann die Schichtdicken der durchstrahlten Lösung, bis die nötigenfalls mit einer Lupe anvisierte Trennungslinie der beiden in den Spiegeln beobachteten Felder bei gleichem Farbton verschwindet. Die unteren ebenen Verschlußplatten werden angekittet. Schott & Gen. liefern Kolorimeter-Rohre mit angeschmolzenen Platten (vgl. S. 841). Um bei Kolorimetern die beiden Vergleichsfelder optisch gut nebeneinander zu rücken, sind die in den Fig. 614 und 615 angedeuteten Kombinationen von zwei Prismen oder zwei dicken Glasplatten üblich (vgl. hierzu auch S. 858).

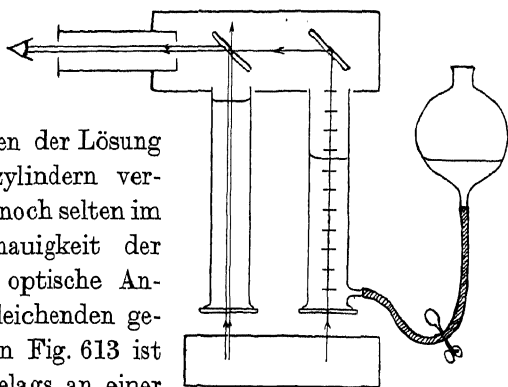



Fig. 613. Einfaches Kolorimeter.

Bedeutend leichter lassen sich die Beobachtungen mit einem Kolorimeter nach dem Eintauchprinzip ausführen (Krüss-Hamburg, Schmidt & Haensch-Berlin, Leitz-Wetzlar, Hellige-Freiburg i. B., Askania-Werke, Berlin-Friedenau). Fig. 616 stellt die Anordnung nach Duboscq dar, bei der das von einer weißen diffus reflektierenden Platte kommende Licht auf zwei Wegen zu einem Lummer-Brodhunschen Vergleichswürfel und dann durch ein Okular, das auf die Trennungslinie in dem Würfel

scharf eingestellt ist, in das Auge gelangt. In dem kleinen Glaswürfel befindet sich eine Vergleichslösung von bekannter Konzentration und Schichtdicke, während die Schichtdicke der unbekannten Lösung durch den Eintauchzylinder mit unterer ebener Verschlußplatte bis zur gleichen Färbung der Vergleichsfelder mit einem Zahntrieb verändert und an einer Teilung mit Nonius abgelesen werden kann. Bei dem Kolorimeter von STAMMER (KRÜSS, SCHMIDT & HAENSCH) ist der Tauchzylinder durch eine über eine Rolle laufende Schnur mit einem Gegengewicht verbunden und läßt sich leicht in der richtigen Höhe einstellen. An Stelle der in dem Würfel

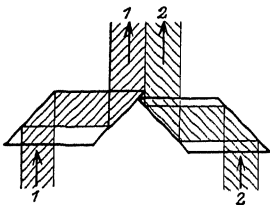
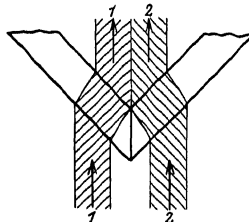
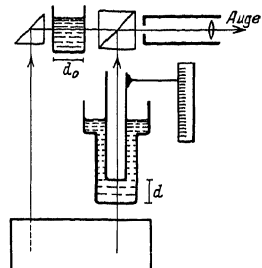



Fig. 614. Fig. 615. Fig. 616.
Strahlengang in den Vergleichsfeldern von Kolorimetern. Kolorimeter nach DUBOSCQ.

des DUBOSCQschen Instrumentes befindlichen Normallösung kann man auch feste Farbfilter der gleichen Färbung wie eine häufiger untersuchte Flüssigkeit benutzen. Für das STAMMERsche Kolorimeter, welches speziell zur Untersuchung gelbbrauner Zuckersäfte verwendet wird, werden dem Instrument bestimmte Normalglasplatten beigegeben.

Für laufende technische kolorimetrische Bestimmungen, bei denen immer wieder dieselbe Färbung untersucht wird, empfiehlt es sich, die Vergleichslösung mit einem beständigen Farbstoff zu färben und sie in einer keilförmigen, verschlossenen Küvette zu benutzen, die in senkrechter Richtung fein verstellbar ist. Man läßt dann die Flüssigkeitsdicke der unbekannten Lösung unverändert und verändert die Stellung der Keilküvette bis zum gleichen Farbton. Das etwas umständlich zu reinigende Tauchrohr wird dabei vermieden. Nach diesem Prinzip sind die Kolorimeter von GALLENKAMP (H. HEELE, Berlin) und von AUTHENRIETH und KÖNIGSBERGER (F. HELLIGE & Co., Freiburg i. Br.) konstruiert. Dem letzteren Instrument sind einige Keilküvetten für häufig zu untersuchende Färbungen ($KMnO_4$; Titansäure-H_2O_2 usw.) und Tabellen beigegeben, die aus der Einstellung der Küvette direkt den Gehalt der unbekannten Lösung ablesen lassen.

Neben der möglichst unmittelbaren Angrenzung der beiden gefärbten Vergleichsfelder ist ihre gleichmäßige Beleuchtung für exakte Messungen unbedingt erforderlich. Die reflektierenden weißen Flächen werden deshalb aus mattiertem Milchglas hergestellt, das so durch das Tageslicht oder die künstliche Lichtquelle beleuchtet werden muß, daß die Felder ganz gleichartig erscheinen, wenn beide Vergleichsgefäße Wasser enthalten. Dies läßt sich leicht durch geeignete Aufstellung des Instrumentes und der Lichtquelle erreichen. Die Aufstellung muß dann unverändert bleiben. Dies kann durch Anbringung von Kolorimeter und Lampe in einem primitiven Gestell erreicht werden, das gleichzeitig das Auge vor dem direkten Licht der Lampe schützt. (Fig. 617.)

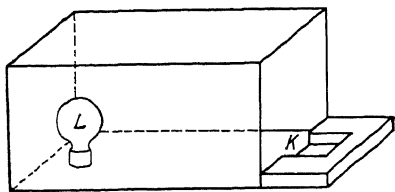



Fig. 617. Aufstellung von Kolorimetern (Lampe bei L, Kolorimeter bei K).

Die Grenze der physiologischen Einstellgenauigkeit (S. 856) auf etwa 1% der Helligkeit der Vergleichsfelder ist bei den Kolorimetern häufig etwas leichter zu erreichen bei den photometrischen Messun- weil zu den Helligkeitsunterschieden in der Nähe der Gleichheitseinstellung auch noch auffallende Farbenunterschiede hinzukommen. Man kann nach DONNAN diesen Effekt noch durch einfaches Anbringen farbiger Filter am Okularrohr unterstützen. Hat man z. B. zwei blaue Flüssigkeiten zu vergleichen, so schaltet man ein gelbes Filter von solcher Farbe ein, daß ein möglichst neutrales Grün entsteht. Ist auf der veränderlichen Seite die Schicht zu dünn, so erscheint sie nicht nur heller, sondern mehr gelbgrün. Ist sie zu dick, dunkler und mehr blaugrün. Ähnliches erreicht man mit einem roten Filter, der ein neutrales Violett erzeugt. Man kann für jede farbige Lösung, die zu untersuchen ist, einen oder mehrere besonders geeignete Filter aufsuchen. Da meistens größere Reihen mit Lösungen der gleichen Farbe zu untersuchen sind, lohnt sich einige Sorgfalt in dieser Richtung durch erhebliche Erleichterung der Messung. Die farbigen Filter stellt man sich nach S. 843 aus Gelatineblättchen her, die man am Okular, möglichst am Ort der Austrittspupille anbringt. Mittels Farbkeilen kann man leicht die richtige Färbung durch Probieren ermitteln.

Die Empfindlichkeit der kolorimetrischen Konzentrationsbestimmungen ist nach der Tabelle auf S. 869 je nach der Extinktion in den stark absorbierenden Spektralgebieten, also je nach der Reinheit der Färbung verschieden. Sie kann eine Genauigkeit von etwa 0,5 % erreichen. Die Ex-

tinktion darf nicht zu groß sein, da dann kleine Änderungen den Farbton des durchgelassenen Lichtes, der ja gemessen wird, nur wenig verändern.

Bei stark absorbierenden Flüssigkeiten ist es besser, die Okularfarbfilter so rein zu färben, daß praktisch nur das Spektralgebiet maximaler Absorption hindurchgelassen wird. Die kolorimetrischen Beobachtungen gehen dann in normale photometrische mit Farbfilter über (vgl. S. 861), bei denen die Veränderung der Lichtintensität der Vergleichsfelder wie bei den Keilphotometern durch Schichtdickenänderungen der durchstrahlten Flüssigkeit geschieht. Die Meßgenauigkeit kann hierdurch häufig verbessert werden. Durch Kombination eines Spektroskops oder Monochromators mit einem Kolorimeter[1]) entstehen Spektralkolorimeter (SCHMIDT & HAENSCH-Berlin, ZEISS-Jena), mit denen man das optimale Spektralgebiet leicht aussuchen kann. Eine eigentliche „kolorimetrische“ Messung findet zwar hierbei nicht statt. Man spricht aber ganz allgemein von „Kolorimetrie“, wenn es bei der photometrischen Messung nicht auf die Feststellung der Extinktionskonstante, sondern auf den direkten Vergleich zweier optisch annähernd gleichartiger Systeme ankommt. So sind auch die objektiven photometrischen Methoden „kolorimetrisch“ zu verwerten, wodurch die Genauigkeit der subjektiven Meßmethoden erheblich gesteigert werden kann. v. HALBAN und EBERT[2]) haben eine lichtelektrische „Feinkolorimetrie“ vorgeschlagen, bei der die geringen Absorptionsunterschiede zweier fast gleicher Lösungen mittels eines Keils oder eines rotierenden Sektors bis auf etwa 0,2 % genau bestimmt werden können. Die Verwendung eines Monochromators ist hierfür unerläßlich, doch können die zur Messung kommenden Spektralgebiete breiter sein als bei der lichtelektrischen Spektralphotometrie, wodurch viel an Helligkeit und Genauigkeit gewonnen wird[3]). Wegen Anwendung der Kolorimetrie zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration vgl. die Zusammenstellungen von MICHAELIS und KOLTHOFF[4]).

[1]) MARTENS, Physikal. Z. 1, 182. 1900.

[2]) Z. physikal. Ch. 112, 359, 367. 1924; v. HALBAN und ZIMPELMANN, Z. Elektrochem. 34, 387. 1928; vgl. auch die Kolorimetrie im Ultraviolett mit fluoresz. Stoffen bei EISENBRAND, Z. angew. Ch. 42, 445. 1929.

[3]) Eine einfache kolor. Methode bei MICHAELIS und GYEMANT, Bioch. Z. 109, 208. 1920. Mikrokolorimeter bei HECHT, J. Gen. Physiol. 3, 4. 1920.

[4]) MICHAELIS, Die Wasserstoffionen-Konzentration, Berlin 1922; KOLTHOFF, Der Gebrauch der Farbenindikatoren, Berlin 1923; außerdem: SÖRENSEN, Bioch. Z. 21, 131. 1900; 22, 352. 1909; Erg. d. Physiol. 12, 393. 1912; FRIEDENTHAL-SALM, Z. Elektrochem. 10, 113. 1904; 13, 124. 1907; TÖDT, Z. angew. Ch. 37, 22. 1927; KOHLER, Die Chem. Fabrik 1928, S. 103. Von F. HELLIGE, Freiburg, werden Normalfarbgläser hergestellt, die den verschiedenen Indikatorfärbungen entsprechen.

Als eine besondere Art der Kolorimetrie ist die „Nephelometrie" zu betrachten, welche auf einer quantitativen Bestimmung der bei einer Reaktion eintretenden Trübung beruht[1]). Man beobachtet die zu vergleichenden, in zwei Glaszylindern befindlichen trüben Lösungen von oben und beleuchtet sie bei sonst gut durchgeführtem Lichtschutz von der Seite in verschiedener, einstellbarer Schichthöhe. Die Trübung erscheint um so heller, je größer die Höhe h der von der Seite beleuchteten Schicht ist, und man stellt sie so ein, daß die beiden Flüssigkeiten durch die Trübung gleich hell erscheinen. Die Konzentration der unbekannten Lösung erhält man dann aus der Konzentration c_0 der bekannten, mit dem Verhältnis $h_0 : h$ der beleuchteten Schichthöhen. Die beiden Vergleichsfelder werden zum feineren Vergleich mit den bekannten Mitteln direkt nebeneinander verlegt[2]).

Sehr genaue nephelometrische Bestimmungen lassen sich mit dem Stufenphotometer von Zeiss-Jena (vgl. S. 861) ausführen. Ein trübes Normalglas als Vergleichssubstanz erlaubt auch, verschiedenartige Trübungen miteinander zu vergleichen.

Farbenmessung[3]). Die Farbe, in der ein Objekt in der Aufsicht oder Durchsicht in weißem Licht erscheint, ist zwar häufig mit seinen selektiven Absorptionseigenschaften verknüpft, doch sind die Farbenempfindungen so innig mit der mehr oder weniger vollkommenen Farbentüchtigkeit unseres Auges verknüpft, daß eine eindeutige Charakterisierung eines chemischen Systems durch seine Farbe unmöglich ist.

Farbenmessungen werden meistens von drei Gesichtspunkten aus angestellt. Der erste physiologische hat das Ziel, die Farbentüchtigkeit des Auges zu untersuchen[4]). Das zweite Ziel von Farbenmessungen ist ein vorwiegend technisches zur Untersuchung der Farbenwirkung technischer Farb-

---

[1]) Richards, Z. anorg. Ch. 8, 268. 1895; Am. Chem. J. **31**, 235. 1904; Richards und Stähler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3621. 1906; Ch. Ztg. **31**, 901. 1907; Schoeller, Diss., Leipzig 1921; Kleinmann, Bioch. Z. **99**, Heft 4, 5, 6; Feigl, Bioch. Z., Bd. **102**; Schirmann bei Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden II, S. 205; Weigert, Opt. Meth. S. 261; Kleinmann, Die Chem. Fabrik **1928**, 287; Sheppard und Ballard, J. Franklin Inst. **206**, 665. 1928.

[2]) Hersteller: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin; Schmidt & Haensch, Berlin (auch Mikro-Nephelometer); A. Krüss, Hamburg; Hellige, Freiburg i. Br.

[3]) Vgl. die ausführliche Zusammenfassung von Hübl, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr., Bd. III, S. 1—87; Weigert, Opt. Meth. S. 265.

[4]) Näheres in den Lehrbüchern der physiologischen Optik bei Helmholtz, Physiolog. Optik; König, Gesammelte Abhandlungen. Leipzig 1903; v. Kries, Abhandl. zur Physiologie d. Gesichtsempfindungen aus dem Physiolog. Institut zu Freiburg i. Br. Hamburg-Leipzig 1897—1918; Parsons, Colour Vision. Cambridge

stoffe. Hierfür werden die zu prüfenden Farben mit Normalfarben verglichen. Doch muß darauf geachtet werden, daß der Vergleich möglichst unter ähnlichen Bedingungen stattfindet, für welche die Farbenwirkung berechnet ist. Beobachtungen mit photometerartigen Konstruktionen, bei denen ein kleines Gesichtsfeld in einem verdunkelten Raum mit dunkel adaptiertem Auge beobachtet wird, führen meist zu unbrauchbaren Resultaten.

Den praktischen Bedürfnissen ist das WILHELM OSTWALDsche **System der Farbenmessung** weitgehend angepaßt. Es beruht darauf, den Farbenton einer Farbe nach seiner Stellung (00—99) in einem hundertteiligen Farbenkreis, der von Gelb über Rot, Purpur, Blau, Grün zum Gelb zurückführt, zu bestimmen und dann den relativen Anteil der Vollfarbe v, des Weiß und Schwarz in der unreinen Farbe zahlenmäßig festzulegen, so daß man jeden beliebigen Farbenton durch drei Kennziffern definieren kann ($v + w + s = 1$), wenn die Vergleichsfarben auf demselben Material (Papier, Porzellan, Tuch usw.) aufgetragen sind. Die hundert Farben des Farbenkreises stellen mit ihrem verschiedenen Weiß- und Schwarzgehalt fast alle vorkommenden Farbtöne dar, die nach dem OSTWALDschen System für praktische Zwecke in einem übersichtlichen Farbenatlas zusammengestellt sind. In diesem sind nur 24 Farbentöne aufgenommen und in ihren Abwandlungen nach Weiß und Schwarz, unter denen auch nur 10 Stufen praktische Bedeutung haben, in farbtongleichen Dreiecken übersichtlich zusammengestellt. Die wirkliche Messung eines Farbtons geschieht am einfachsten mit Hilfe der „Farbleitern", leiterartige Papierstreifen, auf deren Sprossen die 680 ausgewählten Farben mit ihren Bezeichnungen und in der Ordnung nach OSTWALD aufgetragen sind. Man legt dann eine solche Seite auf den unbekannten Farbton so auf, daß er in den Zwischenräumen der Sprossen erscheint, und schafft sich so nahe beieinander liegende Vergleichsfelder, die das Auffinden der passenden Sprosse erleichtern[1]). Auch für das Stufenphotometer von ZEISS-Jena werden Zusatzeinrichtungen zur Messung der Farben nach OSTWALD geliefert[2]).

Für wissenschaftliche Zwecke kommen die Vergleichsfarbenmessungen hauptsächlich zur bequemen Beschreibung der Farben kolloider Systeme in Betracht. Da in diesen Fällen das BEERsche Gesetz meistens ungültig

[1]) Vgl. die Zusammenfassungen von WILHELM OSTWALD, Physikal. Z. **1916**, 388; Z. physikal. Ch. **91**, 129. 1916; **92**, 222. 1918; Z. Elektrochem. **28**, 398. 1922 und die „Farbenlehre", Bd. I—V, die ebenso wie die Farbenatlanten, Farbvergleicher, Dreiecke und Farbleitern mit genauer Anweisung für ihre Benutzung und die Meßinstrumente im Verlag UNESMA, Leipzig, erschienen sind.

[2]) Vgl.: KRAIS, Z. angew. Ch. **40**, 147. 1927; **41**, 177. 1928; HEILMEYER, ABDERHALDEN, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2, Heft 9. 1929.

ist, würde die Ermittlung eines Extinktionsspektrums keine eindeutige Charakterisierung des betreffenden Systems ermöglichen. Die leichter und schneller auszuführenden Farbenmessungen genügen dann meistens zur Unterstützung der Beschreibungen.

Bei der Definition von Farbfiltern kommt es häufig auf die Festlegung des „Optischen Schwerpunktes" nach Spektralgebieten an. Hierbei ist zu beachten, daß die Farbe, in der ein Filter erscheint, weitgehend von der verwendeten Lichtquelle abhängt[1].

Arten der Farben. Das dritte Ziel der Farbenuntersuchung dient zur Festlegung der Art, wie die Färbung einer Oberfläche zustande kommt, da sie auf die Eigenschaften des betreffenden Stoffes Rückschlüsse erlaubt. Man unterscheidet hier ganz allgemein zwischen Körperfarben, Farben trüber Medien und Schiller- oder Interferenzfarben. Die ersten sind auf die Gegenwart selektiv absorbierender oder abbeugender Bestandteile in der Oberfläche zurückzuführen. Eine besondere Art von Körperfarben ist in der farbigen „metallischen Reflexion" von festen Farbstoffen und sehr konzentrierten Lösungen bekannt. Die Schillerfarben sind meistens Farben dünner Blättchen, und die eigentliche Substanz kann dabei ungefärbt sein. Ihre qualitative Unterscheidung ist am einfachsten möglich, wenn man die farbige Oberfläche in optischen Kontakt mit einem durchsichtigen Medium von größerem Brechungsexponenten als Luft bringt (z. B. Beobachten unter Benzol usw.). Dabei bleiben reine Körperfarben und die Farben trüber Medien fast unverändert (nur die Albedo vermindert sich), metallisch reflektierende Oberflächen verändern ihren Farbton vollkommen. Schillerfarben ändern sich nur wenig, doch lassen sie ihre Verschiedenheit von den Körperfarben durch die Abhängigkeit der Oberflächenfarbe von der Beobachtungsrichtung erkennen[2]. Wegen der Verwendung der Farben dünner Blättchen zur Messung sehr geringer Schichtdicken sei auf die Literatur verwiesen[3].

[1]) Vgl. hierzu Pirani und Mitarbeiter, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **15**, 828. 1913; **17**, 219. 1915; Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1505. 1916; Eggert, Z. wiss. Phot. **24**, 229. 1926; — Über die polarimetrische Bestimmung des Schwerpunktes von Filtern vgl. S. 917.

[2]) Näheres hierüber bei Wiener, Wied. Ann. **55**, 225. 1895; Süffert, Z. Morphologie u. Ökologie d. Tiere **1**, 171. 1924; Schaum, Z. wiss. Phot. **23**, 40. 1924; Walter, Art. „Farbe" im Handwörterbuch der Naturwissensch., Bd. III. Weigert, Opt. Meth., S. 279.

[3]) O. Wiener, Wied. Ann. **31**, 629. 1887; Schell, Lieb. Ann. **35**, 711. 1911; Born, Verh. Dtsch. physikal. Ges. (3) **2**, 54. 1921; Bielz, Z. Physik **32**, 93. 1925;

Energiemessungen. Zur Prüfung der Quantenbeziehungen bei chemischen, besonders photochemischen Prozessen ist die Messung der aus der Strahlung absorbierten Energie erforderlich. Sie ist gleich der auf ein Reaktionssystem auffallenden Energie E, multipliziert mit dem absorbierten Bruchteil $\alpha = \frac{(I_0-I)}{I_0}$, α ist photometrisch oder spektralphotometrisch zu bestimmen.

Den kalorischen Wert der auffallenden Energie bestimmt man am einfachsten mit Thermoelementen, Thermosäulen (S. 862, 878) oder Bolometern, die in der Ebene der Auffangfläche des lichtempfindlichen Systems aufgestellt sind, und die mit der HEFNERkerze auf Energie geeicht sind. Die HEFNERkerze muß bei der Eichung gut vor Luftzug geschützt brennen, und zwischen Kerze und das ohne Abschlußplatte benutzte Auffanginstrument müssen mehrere Diaphragmen eingeschaltet werden, welche nur die Strahlung der Kerzenflamme selbst und nicht die der heißen Verbrennungsprodukte zum Auffanginstrument gelangen lassen. Die HEFNERkerze strahlt nach GERLACH[1]) in einer Sekunde $2{,}25 \cdot 10^{-5}$ cal oder 900 erg auf 1 cm² einer in 1 m Abstand aufgestellten Auffangfläche. Wegen der nötigen Vorsichtsmaßregeln bei der Eichung vgl. GERLACH l. c. Wenn man den Ausschlag s_0 an dem Galvanometer bestimmt hat, den die HEFNERkerze in 1 m Abstand bei Bestrahlung der geschwärzten Lötstelle der Thermosäule oder des Bolometerstreifens ergeben hat, ist die auf eine Oberfläche O cm² des lichtempfindlichen Systems in der Zeit t Sekunden auffallende Strahlungsenergie E

$$E = \frac{O s t}{s_0} 2{,}25 \cdot 10^{-5} \text{cal},$$

wenn s den Ausschlag angibt, den das thermoelektrische Instrument in den bei dem Versuch wirksamen Strahlen am Galvanometer bewirkt. Absolute Eichungen kommen für chemische Anwendungen kaum in Betracht. Sie sind durch Bestimmung der Ausschläge bei Erwärmung durch eine bekannte Wattmenge durchzuführen[2]). Bei dieser eigentlichen Messung wird das Auffanginstrument mit einer Quarz-, Steinsalz- oder Glasplatte abgeschlossen gehalten, um es gegen Luftströmungen unempfindlicher zu machen. Hier-

und MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 399. 1929; TAMMANN und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **123**, 196. 1922; **128**, 180. 1923; **135**, 127. 1924; Tab. für AgJ LANDOLT-BÖRNSTEIN, III. Aufl., 1905, S. 610; WEIGERT, Opt. Meth. S. 562.

[1]) Physikal. Z. **14**, 577. 1913; **21**, 299. 1920.

[2]) Für Thermosäulen: vgl. GERLACH l. c., KORNFELD, Z. wiss. Phot. **21**, 78. 1921; für Bolometer: LEIMBACH, Ann. Physik **33**, 307. 1910; PASCHEN, ebenda **38**, 30. 1912; KURLBAUM, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **1912**, 576, 792; vgl. auch die einfachere Methode von VAN DYCK, Z. physikal. Ch. **127**, 297. 1927.

durch treten Reflexionsverluste R auf, die nach der FRESNELschen Reflexionsformel

$$R = \frac{(1 - n)^2}{\;}$$

aus dem Brechungsexponenten n der Verschlußplatte zu berechnen sind. Die beiden Flächen einer Glasplatte vom Brechungsexponenten 1,5 bewirken einen Reflexionsverlust von etwa 8%, so daß die gemessene Energie um 8% hinter der die Abschlußplatte der Thermosäule oder des Bolometers treffenden zurückbleibt. Auf diese Verluste ist bei den Messungen immer zu achten[1]).

Flächenbolometer sind empfindlicher als Thermosäulen, aber im Gebrauch nicht so bequem wie die Thermosäulen, bei denen die ganze Meßeinrichtung aus dem Auffanginstrument und dem Galvanometer besteht, während gute Bolometermessungen einer komplizierteren Kompensationsschaltung bedürfen. Sie sind aber besonders im kurzwelligen Spektralgebiet, wegen der größeren zu bestrahlenden Fläche, den Thermosäulen vorzuziehen[2]).

Indirekte Energiebestimmungen. Neben diesen direkten Messungen der Strahlungsenergie können auch photometrische indirekte Methoden verwendet werden, wenn man vorher eine Eichung des Spektralphotometers auf Energie vornimmt. Doch sind diese mit größeren Fehlern behafteten Methoden nur dann zu empfehlen, wenn keine Thermosäule oder Bolometer zur Verfügung steht. Geeignet ist besonders das WANNERsche Spektralphotometer (S. 866), das eine mit konstanter Stromstärke gespeiste Glühlampe enthält, die in den verschiedenen Spektralgebieten energetisch an die HEFNER-Kerze angeschlossen werden muß. Aus dem mit dem Photometer gemessenen Intensitätsverhältnis des unbekannten Lichtstroms zu dem des Normallämpchens läßt sich die unbekannte Energie berechnen. Für Messungen im Ultraviolett ist das Fluorometer von WINTHER[3]) geeignet Gerade im kurzwelligen Gebiet, wo man meist nur mit sehr geringen Energiebeträgen zu rechnen hat, für deren thermoelektrische Messung die

---

[1]) Vgl. O. WARBURG und NEGELEIN, Z. physikal. Ch. **102**, 255. 1922. Weiteres betr. Thermosäulen, Vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 294. Selbstherstellung bei PASCHEN, Ann. Physik **33**, 736. 1910; GERLACH, ebenda **38**, 1. 1912; KORNFELD, Z. wiss. Phot. 21, 78. 1921; MOLL., Physikal. Ber. **5**, 1084. 1924; EGGERT und NODDACK, Z. Physik **20**, 302. 1924.

[2]) Vgl. E. WARBURG, Ber. Berl. Akad., **1911**, 746; **1914**, 872; O. WARBURG und NEGELEIN l. c.; VALENTINER, Ann. Physik **31**, 275. 1910; LEIMBACH l. c.; PASCHEN l. c.; KURLBAUM l. c., „Radiomikrometer": vgl. TAYLOR und LEWIS, J. Am. chem. Soc. **46**, 1606. 1924 (Reproduzierbarkeit bis 0,3%). Über die Verwendung von Radiometern als einfache Instrumente der Energiemessung vgl. WESTPHAL, Z. Physik **1**, 92, 431. 1920; **4**, 221. 1921.

[3]) Z. Elektrochem. **19**, 389. 1913; Z. wiss. Phot. **22**, 33. 1922.

normalen Galvanometer nicht ausreichen, wird die indirekte Messung auch mit dem Umweg über photographische[1]), fluorometrische oder lichtelektrische Photometer, die an die Thermosäule innerhalb des untersuchten Spektralgebietes angeschlossen sind, in einigen Fällen nicht zu umgehen sein.

Die Abschätzung der Genauigkeit der thermoelektrischen und bolometrischen Meßmethoden ist nicht allgemein möglich. Sie kann durch wirksamen Störungsschutz der Instrumente leicht weiter getrieben werden als die Reproduzierbarkeit der Energieströme selbst. So geht in alle Messungen, die auf Eichungen mit der HEFNER-Kerze beruhen, durch die Eichung selbst ein Fehler ein, der bei gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen mit etwa 5% zu veranschlagen ist. Innerhalb dieser Fehlergrenze kann man bei entsprechend häufig wiederholten Messungen das Mittel auch bei relativ einfachen elektrischen Anordnungen halten. Die starken Lichtquellen, deren Einwirkung auf absorbierende Systeme untersucht werden soll, schwanken in ihrer Intensität meistens in sehr viel weiteren Grenzen.

Energieschätzungen Häufig haben zur orientierenden Prüfung des EINSTEINschen Gesetzes ziemlich rohe Energieschätzungen einen bedeutenden Wert. Sie sind bei Verwendung einer annähernd schwarz strahlenden Lichtquelle (Sonne, Kohlelichtbogen usw.) durch graphische Ausmessung der nach der WIENschen Strahlungsformel zu berechnenden Isotherme für die interessierenden Spektralgebiete durchzuführen[2]). Um hieraus die in das absorbierende System eintretenden Energiemengen abschätzen zu können, müssen bei künstlichen Lichtquellen der Energieverbrauch und die Entfernung und Größe der absorbierenden Oberfläche bekannt sein und bei Veröffentlichungen immer angegeben werden. Die Energieverteilung in der Quecksilberlampe bei LADENBURG und WINTHER[3]). Bei Strahlungskonzentrationen durch Linsen, Hohlspiegel usw. müssen die Größen und Lagen der Eintrittsluke (Eintrittsspalt usw.), die scharf in dem lichtempfindlichen System abgebildet wird, der E. P. und ihre Abstände von der Lichtquelle bekannt sein. Außerdem müssen die Reflexionsverluste an Linsen- und Prismenflächen berücksichtigt werden. Bei vorsichtiger Schätzung kommt

---

[1]) DORGELO, Physikal. Z. 26, 756. 1925.

[2]) Für Tageslicht ausgewertet von WINTHER, Z. wiss. Phot. 11, 94. 1912; BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. 85, 338. 1913; HERTZSPRUNG, Z. wiss. Phot. 4, 46. 1906. Für die Wolfram-Punktlampe bei WAWILOW, Z. Physik 31, 753. 1925. HEFNER-Kerze: ÅNGSTRÖM, Physikal. Z. 5, 456. 1904.

[3]) E. LADENBURG, Physikal. Z. 5, 525. 1904; WINTHER, Z. Elektrochem. 70, 109. 1914; vgl. auch PLOTNIKOW, Photochem. Versuchstechnik, Leipzig 1928; WEIGERT, Opt. Meth. S. 290; RIDYARD, J. physical Chem. 32, 1342. 1928; Proc. VII. Internat. Congress of Photogr., Cambridge 1929, S. 110.

die Größenordnung der chemischen Energieausnutzung meistens richtig heraus, was in vielen Fällen genügt und eine Nachprüfung ermöglicht.

Eine vorsichtige Schätzung kann sogar manchmal einer unvollkommenen Energiemessung überlegen sein. Denn bei der Messung müssen die langwelligen Strahlen, die thermisch sehr stark, chemisch dagegen sehr schwach wirksam sind, vollkommen sicher ausgeschlossen sein, was mit Lichtfiltern nicht immer leicht ist (vgl. S. 845)[1]. Und die allein sichere Verwendung von Monochromatoren bedeutet fast immer einen sehr bedeutenden Energieverlust. Um mit spektral zerlegtem Licht im wichtigen ultravioletten Gebiet einigermaßen genaue Energiemessungen ausführen zu können, benötigt man ungeheuer mächtige Strahlungsquellen[2].

Falls aus der energetischen Messung der spektralen Energieverteilung einer kontinuierlichen Lichtquelle Rückschlüsse auf den Energiegehalt bestimmter Spektralgebiete gezogen werden sollen, muß stets die Umrechnung vom prismatischen auf das normale Spektrum mit der Dispersionskurve durchgeführt werden (S. 852).

Photochemische Messungen[3]. Ein photochemisches Problem muß notwendig in der Weise untersucht werden, daß die Strahlung in das absorbierende System eintreten kann. Hiernach haben sich das Material und die Form der Versuchsgefäße und alle Anordnungen für die Erhaltung konstanter Temperatur, Rührung und die Analysenmethode zu richten. Die Untersuchung der chemischen Umwandlung der Strahlung ist der Endzweck der Untersuchung. Der maximale für die Umformung der Strahlung überhaupt zur Verfügung stehende Teil der Strahlung, die totale absorbierte Lichtmenge L_{tot} ergibt sich nach S. 867 aus photometrischen Messungen. Dieser Betrag wird aber in den meisten Fällen nicht vollkommen photochemisch vernutzt, wenn das System außer dem eigentlichen lichtempfindlichen Bestandteil noch andere nicht lichtempfindliche absorbierende enthält, die

---

[1]) Weigert, Opt. Meth. S. 311.

[2]) E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1911**, 746; **1912**, 216; **1913**, 644; **1914**, 872; **1915**, 230; **1916**, 314; **1918**, 300, 1228; **1919**, 960; Le Blanc und Andrich, Z. Elektrochem. **20**, 543. 1914; Z. wiss. Phot. **15**, 148. 1915. Weiteres über thermische Energiemessungen bei O. Warburg und Negelein l. c.; Winther, Z. physikal. Ch. **108**, 248. 1924; Weigert und Schoeller, Ber. Berl. Akad. **1921**, 646; Eggert und Noddack, Ber. Berl. Akad. **1921**, 631; Z. Physik **20**, 299. 1923; **31**, 922. 1925.

[3]) Zahlreiche Hinweise auf die photochemische Versuchsmethodik in den Zusammenfassungen über Photochemie. Vgl. u. a. bei Coehn und Jung, Handb. d. wiss. u. angew. Photographie, Bd. III, 1929; Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, 2. Aufl., Leipzig 1928; Weigert, Opt. Meth., XI. Kap., S. 317. Spezielle Anordnungen sind aber auch aus der photochemischen Original-Literatur zu ersehen, da fast jede quantitative photochemische Untersuchung eigene Methoden erfordert.

entweder von Anfang an vorhanden waren oder durch die photographische Reaktion selbst entstehen. Für die theoretische Diskussion der photochemischen Messungen kommt nur der erste Anteil in Betracht, der aus der gesamten absorbierten Lichtmenge L_{tot} zu berechnen ist, wenn man die Extinktionen aller Bestandteile kennt. Wenn diese nach photometrischen Messungen E_1, E_2, $E_3 \ldots$ sind, ist z. B. die von dem lichtempfindlichen Bestandteil 1 des Systems absorbierte Lichtmenge L_1

$$L_1 = L_{tot} \frac{E_1}{E_1 + E_2 + E_3 + \ldots}$$ [1]

Da bei photochemischen Vorgängen, die nicht in hoch verdünnten Gasen stattfinden, das BEERsche Gesetz für die einzelnen Bestandteile meistens nicht gültig ist, ist es wichtig, die experimentellen Bedingungen der Untersuchung so einzurichten, daß praktisch alles Licht dem eigentlich lichtempfindlichen Stoff zugute kommt, um die gewöhnlich sehr komplizierten Verhältnisse nicht unnötig zu verwickeln. Hierzu sind häufig theoretische Überlegungen oder photochemische Vorversuche erforderlich, die auf den eigentlichen photochemischen Primärprozeß hinweisen. Nur für diesen gilt das EINSTEINsche photochemische Äquivalentgesetz, dessen Prüfung ein wesentliches Ziel moderner photochemischer Versuche ist.

Da der eigentliche Primärprozeß fast niemals direkt zu fassen ist, müssen die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß die analytisch festgestellten Endprodukte des Gesamtvorganges, die erst in mehreren Zwischen- und Folgereaktionen aus dem Primärprozeß entstehen, stöchiometrisch mit ihm verknüpft sind. Der sicherste Weg hierfür besteht darin, ihn langsamer verlaufen zu lassen als alle Folgereaktionen. Doch ist er häufig nicht zu beschreiten, weil dann auch die Umsätze sehr gering sind oder Störungen durch Nebenreaktionen auftreten. Allgemeine Regeln lassen sich wegen der Vielseitigkeit und in ihrer Natur meistens unbekannten Zwischenprozesse nicht angeben.

EINSTEINsches Gesetz. Die Prüfung des EINSTEINschen Gesetzes erfolgt allgemein durch Vergleich der „photochemischen Ausbeute" oder des „effektiven photochemischen Äquivalents" φ, welches die pro cal absorbierter Strahlungsenergie umgesetzte Stoffmenge in Gramm-Molen angibt, mit dem auf Grund des EINSTEINschen Gesetzes zu berechnenden „indizierten photochemischen Äquivalent" p

$$p = \frac{\lambda}{28450} \frac{\text{Mole}}{\text{cal}} \; (\lambda \text{ in } \mu)$$

Vgl. WEIGERT, Opt. Meth. S. 338.

$\frac{\varphi}{p}$ ist das „Güteverhältnis", das bei Gültigkeit des Gesetzes gleich n, resp. $\frac{1}{n}$ ist, wo n eine kleine ganze Zahl oder 1 ist[1]). Wegen der theoretischen Folgerungen aus der Prüfung des Äquivalentgesetzes muß auf die umfangreiche moderne photochemische Literatur[2]) verwiesen werden.

Bestrahlungsgefäße. Man wählt zweckmäßig dosenförmige Bestrahlungsgefäße oder flache Küvetten, wie sie bei den Filtern beschrieben wurden. Auf „Planparallelität" der Versuchsgefäße kommt es fast niemals an. Nur die Eintrittsfläche braucht bei stark absorbierenden Systemen durchsichtig zu sein, und in diesen Fällen können auch kugel- oder zylinderförmige Gefäße verwendet werden. Der Querschnitt des in das Gefäß eintretenden Strahlenbündels, nicht die wahre Oberfläche, rechnet dann als bestrahlte Fläche. Bei sehr schwach absorbierenden Systemen ist der absorbierte Bruchteil α der auffallenden Energie E sehr angenähert: $\alpha E = \alpha' \cdot v$, wo α' den in 1 cm Schichtdicke absorbierten Bruchteil und v das gesamte durchstrahlte Volumen in cm^3 bedeuten. Bei mittleren Absorptionen verwendet man zweckmäßig Bestrahlungsgefäße mit ebenen Flächen für den Ein- und Austritt der Strahlung und berechnet die in dem System absorbierte Energie durch Integration der Absorptionskurve über die Schichtdicke d[3]), oder man bestimmt diesen Wert direkt durch photometrische oder energetische Messungen in dem Bestrahlungsgefäß. Das Gefäßmaterial muß für die wirksamen Strahlen durchlässig sein. Für Reaktionen im Ultraviolett kommen daher Quarz oder ultraviolett-durchlässige Gläser (S. 844) in Betracht[4]), Zur Verbindung von Quarz- und Glasteilen werden Schliffe oder „Quarz-

---

[1]) E. WARBURG, Z. Elektrochem. **26**, 54. 1920.

[2]) Z. B. E. WARBURG l. c.; WINTHER, Z. wiss. Phot. **11**, 92. 1920; BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **85**, 329 1913; NERNST, Z. Elektrochem. **24**, 335. 1918; EGGERT und NODDACK, Ber. Berl. Akad. **1921**, 631; **1923**, 116; WEIGERT, Physikal. Z. **22**, 674. 1924; NODDACK, Z. Elektrochem. **27**, 359. 1921; BONHÖFFER, Z. Physik **13**, 94. 1925; BÜCHI, Z. physikal. Ch. **111**, 305. 1925. Diskussion über das EINSTEINsche Gesetz in Oxford, Z. physikal. Ch. **120**, 1 ff. 1926; COEHN-JUNG, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr., Bd. III; BERTHOUD, Photochimie, Paris 1928.

[3]) O. GROSS, Z. physikal. Ch. **37**, 157. 1901; J. PLOTNIKOW, Allg. Photochemie, Berlin 1920, S. 133 ff.

[4]) HERAEUS, Hanau; DEUTSCHE QUARZSCHMELZE G. M. B. H., Staaken b. Berlin; HUGERSHOFF, Leipzig, COOPER-HEWITT Co., New-York, VITREOSIL. THE THERMAL SYNDICATE, Wallsend on Tyne. DEUTSCHE TON- u. STEINZEUGWERKE A.-G., Berlin-Charlottenburg, u. a. m. Vgl. auch: KATZ, Quarzglas und Quarzgut, Sammlung Vieweg Nr. 46, Braunschweig; ELLIS und WELLS, The chemical actions of ultraviolett rays, New-York 1925; v. ANGERER, Handb. d. Exp.-Physik, Bd. I, S. 346.

Glas-Joints“ (Cooper-Hewitt Co., New-York) verwendet. Besondere Versuchsgefäße zur Untersuchung von Gasreaktionen unter hohem Druck bei E. Warburg[1]).

Belichtung. Es ist anzustreben, nur Strahlung eines engen Spektralbereichs in das lichtempfindliche System eintreten zu lassen, um die theoretische Diskussion nicht unnötig zu erschweren. Hierzu verwendet man Monochromatoren und Filterkombinationen, wobei die Filterwirkung der Versuchsgefäße vorteilhaft ausgenutzt werden kann. Enge Spektralgebiete großer Intensität kann man aus Strahlungen mit kontinuierlichem Spektrum (Bogenlampe) mit den monochromatischen Universalfiltern nach Christiansen-Weigert isolieren. (Vgl. S. 908.) Da photochemische Vorgänge meistens sehr langsam verlaufen, muß die Lichtquelle sehr intensiv sein und eine gute Ausnutzung der Strahlung ermöglichen, um in nicht zu langer Zeit analytisch sicher festzustellende chemische Umsätze zu bewirken. Geeignete starke Lichtquellen (gasgefüllte Glühlampen, unter denen die Projektionslampen besonders geeignet sind, Kohlen-, Wolfram- und Quecksilberbogenlampen) wurden schon im Abschnitt „Lichtquellen“ S. 828 erwähnt, spezielle Lampenanordnungen für photochemische Zwecke in den Originalarbeiten und in den S. 890 genannten Zusammenfassungen. Trotzdem wird es häufig erforderlich sein, ganz besonders feine Analysenmethoden anzuwenden oder für den speziellen Zweck auszuarbeiten.

Besonders wirksam sind Lichtquellen, die mantelartig von dem Versuchsgefäß umhüllt werden oder dieses mantelartig umgeben. Hierfür geeignete Konstruktionen von Quecksilberlampen, welche häufig mit einfachen Hilfsmitteln herzustellen sind, bei F. Fischer und Braehmer[2]), Chapman und Ramsbottom[3]), Coehn und Becker[4]), Coehn[5]), Luther und Forbes[6]), Bates und Taylor[7]). Die Isolierung eines reinen Spektralgebietes ist bei allen Mantelanordnungen fast unmöglich (Filtermäntel bei Luther und Forbes).

Beeinflussung photochemischer Reaktionen durch linear und zirkularpolarisiertes Licht sind nur zu untersuchen, wenn Lichtquelle und Reaktionssystem von einander getrennt sind. Da reines polarisiertes Licht mit Hilfe

[1]) Ber. Berl. Akad. **1912**, 216; **1914**, 872.

[2]) Physikal. Z. **6**, 576. 1905.

[3]) J. chem. Soc. London **91**, 952. 1907.

[4]) Z. physikal. Ch. **70**, 88. 1909.

[5]) Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **7**, 610. 1911.

[6]) J. Am. chem. Soc. **31**, 770. 1909. Hg-„Eintauchlampen“ und „Einstecklampen“ bei W. C. Heraeus, Hanau. Für Kohlenbogenlampen Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 899. 1914; Weigert, Opt. Meth. S. 330.

[7]) J. Am. chem. Soc. **49**, 249. 1927.

von Polarisatoren nur aus annähernd parallelen Lichtbündeln zu erzeugen ist, sind für diese Untersuchungen optische Anordnungen mit Linsen, Spiegeln und Blenden unerläßlich[1]).

Temperatureinfluß. Da die Temperatur auf die meisten photochemischen Reaktionen nur einen geringen Einfluß hat, ist die Erhaltung einigermaßen konstanter Temperatur mit Hilfe durchsichtiger Flüssigkeitsbäder, Dampfmäntel und elektrischer Öfen[2]), Siedenlassen der Reaktionsgemische unter konstantem Druck[3]) und anderer Maßnahmen häufig einfach. Lichtthermostaten bei PLOTNIKOW[4]). Wenn die Untersuchung des Temperaturkoeffizienten das photochemische Problem darstellt, muß auf gute Temperaturkonstanz besonderes Gewicht gelegt werden.

Photochemische Reaktionen in Gasen. Die Untersuchung gasförmiger lichtempfindlicher Systeme bietet die normalen erheblichen Schwierigkeiten aller chemischen Gasreaktionen. Sie werden meistens noch vergrößert, weil die Lichtreaktionen gegen sehr geringe Verunreinigungen (Feuchtigkeitsgehalt, Sauerstoff usw.) besonders empfindlich sind, deren Fernhaltung experimentell meistens sehr schwierig ist.[5]).

Lichtempfindliche Reaktionen in flüssigen Systemen sind experimentell einfacher zu behandeln als Gasreaktionen, doch muß auch hier auf den Reinheitsgrad der verwendeten Reaktionsteilnehmer und der Lösungsmittel große Sorgfalt verwendet werden[6]). Ebenso muß geprüft werden, daß nicht bei der Bestrahlung störende Bestandteile des Gefäßmaterials in die Lösungen übergehen. Falls Bestandteile der Gasphase (meistens Sauerstoff) gleichzeitig an der Reaktion beteiligt sind, muß für eine möglichst innige Ver-

[1]) WEIGERT, Ann. Physik **63**, 681. 1920; Z. physikal. Ch. (B) **3**, 377, 389. 1928; ebenda **4**, 83, 239, 258. 1929; ZOCHER und COPER, Z. physikal. Ch. **132**, 303, 313. 1928; BALY und SEMMENS, Pr. Roy. Soc. **97**, 250. 1924; KUHN und BRAUN, Naturw. **17**, 227. 1929; KUHN und KNOPF, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 292. 1930; Übersicht bei COEHN und JUNG, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr., Bd. III, S. 42.

[2]) WEIGERT, Ann. Physik **24**, 55. 1905.

[3]) LUTHER u. WEIGERT, Z. physikal. Ch. **53**, 304. 1905.

[4]) Allg. Photochemie. Berlin 1920. S. 122; Physikal. Z. 1924 (zu beziehen durch F. KÖHLER, Leipzig). Photochemische Versuchstechnik, Leipzig 1928.

[5]) BUNSEN und ROSCOE, Photochem. Untersuchungen, OSTWALDS Klassiker Nr. 34 und 38; MEYER-WILDERMANN, Z. physikal. Ch. **42**, 257. 1903; COEHN, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **7**, 610. 1911; BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Ch. **85**, 297. 1913 und die zahlreichen Untersuchungen aus dem BODENSTEINschen Institut in der Z. physikal. Ch. E. WARBURG, l. c.; COEHN und seine Schüler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 458, 696. 1923; TRAMM, Z. physikal. Ch. **105**, 386. 1923; CARIO und FRANCK, Z. Physik **17**, 202. 1923; WEIGERT und KELLERMANN, Z. physikal. Ch. **107**, 1. 1923; weiter die Arbeiten von TAYLOR und MARSHALL im J. Am. chem. Soc.

[6]) Vgl. z. B. GRÜSS, Z. Elektrochem. **29**, 144. 1922.

mischung gesorgt werden[1]). Die theoretische Diskussion ist wegen der Gegenwart des Lösungsmittels meistens unsicherer als bei reinen Gasreaktionen[2]).

Theoretisch noch unübersichtlicher sind **Lichtreaktionen in festen Systemen**, die besonders wegen des meistens unbekannten dispersen Zustandes der Reaktionsteilnehmer in den festen Schichten und wegen der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes optisch sehr kompliziert sind. Auf der anderen Seite sind sie experimentell sehr einfach zu behandeln, weil man kein Reaktionsgefäß braucht, und auch die Untersuchung reiner Spektralfarben ist viel einfacher als bei gasförmigen und flüssigen Systemen, weil man einfach ein lichtstarkes Spektrum auf die lichtempfindliche Schicht projizieren kann[3]). Die chemischen Umsätze kommen meistens durch Farbenänderungen zum Ausdruck, die leicht spektrophotometrisch untersucht werden können, und da wegen der gehinderten Konvektion in der festen Schicht die Reaktionsprodukte sich lokal anreichern, können noch sehr geringe Umsätze quantitativ gemessen werden. Es ist dies der Grund dafür, daß die verschiedenen Wirkungen der einzelnen Spektralgebiete in festen Schichten am besten bekannt sind, trotzdem man in einigen Fällen, besonders bei Farbstoffen, über die Chemie der ganzen Vorgänge vollkommen im Dunkeln ist. Auch die theoretische Deutung dieser Vorgänge ist daher nicht sicher möglich. Über die Herstellung fester Schichten für photographisch-photochemische Versuche vgl. die neuere photographische wissenschaftliche Literatur[4]).

Photometrische Messungen sind mit Lichtreaktionen dann möglich, wenn man über die Kinetik der „**Aktinometerreaktion**“ und über die Abhängigkeit der umgesetzten Stoffmengen von Belichtungsintensität und -dauer unterrichtet ist. Sie können Vorteile vor anderen photometrischen Messungen haben, weil sie ohne Anwendung von Filtern oder Monochromatoren automatisch nur auf das Spektralgebiet ihrer Absorptionsbande

[1]) Plotnikow, Z. physikal. Ch. **58**, 214. 1907; **64**, 215. 1908; Winther, ebenda **108**, 236. 1924; Weigert, Nernstfestschrift. Halle 1912, S. 464.

[2]) Vgl. Vranek, Z. Elektrochem. **23**, 336. 1917 und zahlreiche Originalmitteilungen der moderneren photochemischen Literatur sowie die Lehrbücher der Photochemie.

[3]) Vgl. Verwendung eines Kinoobjektivs im Spektroskop: Schaum, Z. wiss. Phot. **9**, 414. 1911.

[4]) Farbstoffschichten in Kollodium bei Lasareff, Ann. Physik **24**, 681. 1907; Z. physikal. Ch. **78**, 657. 1912; **98**, 94. 1921. Einwirkung von polarisiertem Licht auf feste Systeme bei Weigert, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 479. 1919; Ann. Physik **63**, 681. 1920; Padoa, Acc. Linc, (2) 28, 372. 1919; Literatur zur Untersuchung phototroper Erscheinungen bei Stobbe, Lieb. Ann. **289**, 17. 1908; Ber. Sächs. Ges. **74**, 161. 1922; Weigert, Z. Elektrochem. **24**, 222. 1918.

reagieren[1]). Sie sind nur dann zuverlässig, wenn das BUNSEN-ROSCOEsche Reziprozitätsgesetz als gültig befunden wurde, wenn also bei gleichem Produkt $i \cdot t$ der auffallenden Lichtintensität i und der Einwirkungsdauer t die photochemisch umgesetzte Stoffmenge gleich ist. Abweichungen von derselben (SCHWARZSCHILDsche Regel bei photographischen Platten, S. 850) müssen bekannt sein. Aktinometrische Photometrierungen können photochemische Untersuchungen erleichtern, wenn bei jedem Versuch unter neuen Bedingungen ein Bestrahlungsgefäß unter bekannten Bedingungen mitbelichtet wird, das dann über die wirksame Lichtmenge Auskunft gibt[2]).

Bei der Untersuchung **photogalvanischer Erscheinungen** (BECQUEREL-Effekt) ist häufig die Verwendung durchsichtiger Elektroden erforderlich. Sie werden mittels dünner, durchsichtiger Verspiegelung von Glasflächen mit chemischen Mitteln, Kathodenzerstäubung oder Aufbrennen von „Glanzmetallen" (GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT, Frankfurt a. M.) hergestellt[3]).

Mikroskopie. Die Theorie, die optischen Eigenschaften und die Handhabung der Mikroskope sind in zahlreichen Monographien beschrieben[4]). Jedem, der sich zum ersten Mal mit mikroskopischen Beobachtungen beschäftigt, ist das eingehende Studium derselben und ein praktisches Einüben an einfachen Objekten dringend anzuraten. Hier seien nur einige Einzelheiten erwähnt, welche bei der Untersuchung chemischer Probleme mit dem Mikroskop wichtig sind. Zum Unterschied von den biologischen Untersuchungsobjekten ist bei den chemischen ihre räumliche Struktur

[1]) BUNSEN und ROSCOE, Pogg. Ann. **117**, 529. 1862; EDER, Photochemie Halle 1906. S. 231; WINTHER, Z. wiss. Phot. **7**, 409. 1909; **8**, 197. 1910.

[2]) LUTHER und WEIGERT, Z. physikal. Ch. **51**, 297; **53**, 385. 1905; KUMMERER, Diss. Berlin 1913.

[3]) GOLDMANN, Ann. Physik (4) **27**, 449. 1908; **44**, 901. 1914; SAMSANOW, Z. wiss. Phot. **11**, 33. 1912. Bei der Untersuchung fester Dielektrika können „Wasserelektroden" verwendet werden (GUDDEN und POHL, Naturw. **11**, 348. 1923; GUDDEN, Erg. d. Naturw., Berlin 1924, S. 116 mit Literatur). Weiteres über die Ausführung dieser Versuche und Literatur bei SCHOLL, Wied. Ann. **68**, 145. 1889; KOCHAN, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **2**, 186. 1905; WILDERMANN, Z. physikal. Ch. **59**, 553, 703; **60**, 70. 1907; BAUR, Z. physikal. Ch. **60**, 70. 1907; **63**, 683. 1908; **72**, 323. 1910; VAN DYCK, Z. physikal. Ch. **127**, 249. 1927; LIFSCHITZ, Z. physikal. Ch. **128**, 87. 1927; WINTHER, Z. physikal. Ch. **131**, 205. 1927.

[4]) Vgl. besonders den Artikel „Mikroskopische Technik" von AMBRONN im Handwörterb. d. Naturwissensch. **6**, 879; A. KÖHLER bei ABDERHALDEN, Biochem. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2. AMBRONN und FREY, Das Polarisationsmikroskop, Leipzig 1926; WEIGERT, Opt. Meth. S. 359; außerdem die zahlreichen Druckschriften der Opt. Werke, z. B. die kurzen Anweisungen von ZEISS mit zahlreichen Übungsversuchen.

nicht so eng mit den anderen Eigenschaften verknüpft, um die höchsten Anforderungen an die Vergrößerung des Mikroskops zu stellen, und Kristalle sind meistens schon mit schwachen Vergrößerungen zu untersuchen. Ausnahmen liegen bei ultramikroskopischen und auch bei metallographischen Versuchen vor, wo Immersionsobjektive mit hohem Auflösungsvermögen von Nutzen sind. Im allgemeinen wird man häufig mit Lupen und den einfachen Fernrohrlupen, die aus einem monokularen Prismenfernrohr mit vorgesetztem, schwach vergrößernden Objektiv bestehen (Zeiss-Jena), auskommen, die einen weiten Abstand des Objektes vom Objektiv erlauben und wegen der aufrechten Stellung des Bildes ein leichtes Manipulieren unter dem Mikroskop ermöglichen. Die Untersuchung wird häufig durch Ausnutzung der stereoskopischen Wirkung binokularer Instrumente erleichtert, wobei gleichfalls ein großer Objektivabstand angenehm ist. Stärkere Vergrößerungen werden besonders bei Auszählungen mikroskopisch heterogener Objekte benötigt, doch kommt es hierbei nicht so sehr auf die absolute Objektähnlichkeit des Bildes an, so daß auch einfachere achromatische starke Objektive verwendet werden können. Die Auszählungen werden mit Okular-Netzmikrometern ausgeführt, deren Feldgröße durch Eichung mit der bei der Auszählung zu verwendenden Kombination Objektiv-Okular mit einem guten Objektmikrometer (1 Millimeter in 0,01 mm geteilt) ermittelt wird. Hierbei sind die Auszählungen über möglichst viele (mindestens 100) Stellen des heterogenen Objektes (z. B. photographische Körnerschicht) auszudehnen, um einigermaßen sichere statistische Ergebnisse zu erhalten.

Beleuchtung. Von Wichtigkeit ist die richtige Beleuchtung des Objektes. Sie ist bei schwachen Vergrößerungen leicht zu erreichen, indem man das diffuse Himmelslicht, Gasglühlicht oder das Licht einer mattierten Glühlampe oder Opallampe mit dem Mikroskopspiegel in das Instrument leitet. Erst bei stärkeren Vergrößerungen sind intensive, punktförmige Beleuchtungslampen (S. 831) erforderlich. Um hier eine gleichmäßige Beleuchtung des Gesichtsfeldes zu erreichen, muß ein Hilfskondensor („Brillenglaskondensor") außer dem eigentlichen Mikroskopkondensor vor dem Mikroskop eingeschaltet werden. Die zusammengesetzte optische Kombination (Lichtquelle — Hilfskondensor — Kondensor — Mikroskopobjektiv — Okular) wurde schon S. 824 besprochen, und es müssen die einzelnen Teile so zueinander eingestellt werden, daß die Lichtquelle in der Austrittspupille des Mikroskops, die mit einer Lupe betrachtet wird, scharf erscheint. Es empfiehlt sich stets, auch die Austrittspupille des Objektivs selbst und ihre richtige Erleuchtung durch Hineinblicken in den Mikroskoptubus ohne Okular zu beobachten.

Bei der gewöhnlichen Hellfeldbeleuchtung soll die numerische Apertur[1]) des Kondensorsystems nicht größer sein als die numerische Apertur des Mikroskopobjektivs, weil die das Objekt unter einem größeren Winkel beleuchtenden Strahlen, welche nicht direkt durch die Austrittspupille austreten können, diffus abgebeugt werden und eine Verschleierung des Gesichtsfeldes bewirken. Die richtige Stellung der Kondensor-Irisblende ist durch Beobachtung ihres Bildes in der Austrittspupille des Objektivs oder Okulars einzustellen. Bei Dunkelfeldbeobachtungen wird zur Erreichung des entgegengesetzten Effektes mit einer ringförmigen Blende in der Eintrittspupille des Mikroskops beobachtet, so daß aus der Austrittspupille überhaupt kein direktes Licht austritt.

Ultramikroskopie. Bei ultramikroskopischen und metallographischen Versuchen ist der regelmäßige Strahlengang von der Lichtquelle zur Austrittspupille des Mikroskops durch das diffus abbeugende ultramikroskopische Objekt oder die unregelmäßig reflektierende, undurchsichtige Oberfläche unterbrochen. Man bildet in diesen Fällen die Lichtquelle möglichst scharf und hell in dem Objekt selbst ab. Ihre Struktur stört wegen der meistens verwendeten starken Vergrößerungen nicht sehr. Diese intensive Beleuchtung wird bei der Ultramikroskopie mit den „koaxialen“ Ultrakondensoren (Spiegel-, Paraboloid-, Kardioid-Kondensor usw.) erreicht. Die numerische Apertur des mikroskopischen Objektivs muß hierbei immer kleiner sein als das Aperturintervall, mit dem der koaxiale Ultrakondensor das Objekt bestrahlt. Dies wird bei Objektiven zu großer Apertur durch eine Trichter- oder Irisblende in der Austrittspupille des Objektivs erreicht. In den Spaltultramikroskopen wird das Objekt von der Seite durch einen als sekundäre Lichtquelle wirkenden Präzisionsspalt „orthogonal“ durch sein kleines, sehr helles Bild beleuchtet. Hierbei können höhere Objektivaperturen ausgenutzt werden (Immersionsspalt-Ultramikroskop von Zsigmondy-Winkel in Göttingen). Für ultramikroskopische Beobachtungen sind die intensivsten Lichtquellen (Bogenlampe, Sonne) erforderlich[2]).

Bei metallographischen Aufnahmen[3]) mit starker Vergrößerung wird die Strahlung durch einen **„Vertikalilluminator“** (ein kleines total-

[1]) Die numerische Apertur der Objektive und Kondensoren ist $\alpha = n \sin u$ (vgl. die Monographien über das Mikroskop), wo n den Brechungsexponent des Glases der Frontlinse und u den halben Öffnungswinkel der Strahlen für Objektiv oder Kondensor bedeuten.

[2]) Für die ultramikroskop. Technik vgl. u. a. Wo. Ostwald, Kl. Praktikum der Kolloidchemie, Dresden; Schirmann, Ultramikroskopie; Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Teil II, S. 187; Zocher bei Peterfi, Methoden d. wiss. Biologie, Bd. I, 417. 1928; Weigert, Opt. Meth. S. 402.

[3]) Vgl. die Lehrbücher über :

reflektierendes Prisma über dem Objektiv, in das die Strahlung von der Seite eintritt), der die Hälfte des Mikroskopobjektivs als Kondensor verwendet, auf die zu untersuchende Oberfläche projiziert. Um hier den Eintritt falschen Lichtes durch mehrfache Reflexion an den Linsenflächen des Mikroskopobjektivs zu vermindern, werden in Verbindung mit Vertikalilluminatoren Objektive in „kurzer Fassung" verwendet.

Bei allen indirekten Beleuchtungen erscheint die Lichtquelle nicht in der Austrittspupille des Mikroskops. Das beleuchtete Objekt ist gewissermaßen selbst die Lichtquelle, und die richtige Stellung des Kondensors und Mikroskopobjektivs zum Objekt ist erreicht, wenn beim Hineinblicken in den Mikroskoptubus ohne Okular die Austrittspupille des Objektivs gleichmäßig und möglichst hell von Licht erfüllt erscheint. Die vollkommen scharfe Einstellung mit dem Okular bedarf dann meistens nur einer geringen Verschiebung des Tubus mit der Mikrometerschraube.

Die Anbringung von Zusatzteilen (Polarisatoren, Analysatoren, Blenden, Filtern usw.) an ihrer richtigen Stellung erfolgt nach den Regeln von S. 825.

Wegen der Verwendung der einzelnen Teile und der Handhabung des Mikroskops sei noch auf die ausführliche Zusammenstellung von bei ROSENBUSCH[1]), RINNE[2]), EHLERS[3]) verwiesen. Als Lieferanten von Mikroskopen und mikroskopischen Zubehörteilen kommen für Deutschland E. BUSCH, Rathenow; R. FUESS, Berlin-Steglitz; E. LEITZ, Wetzlar; C. REICHERT, Wien; SEIBERT, Wetzlar; STEEG & REUTER, Homburg v. d. Höhe; R. WINKEL, Göttingen; ZEISS, Jena in Betracht. Von ausländischen Firmen seien nur genannt: BAUSCH and LOMB, Rochester N.Y.; R. and J. BECK Ltd., London; NACHET ET FILS, Paris; SWIFT and SON, London.

Objektive und Okulare. Zur Orientierung über die Konstruktion und Einteilung der wichtigsten Teile des Mikroskops, der Objektive und Okulare, sei auf die Monographien verwiesen. Die neueren Bezeichnungen derselben beziehen sich auf ihre Eigenvergrößerung, so daß das Produkt aus der Eigenvergrößerung eines Objektivs mit der des verwendeten Okulars die Gesamtvergrößerung der Kombination angibt. Die kostspieligeren Apochromate, welche eine bessere Farbenvereinigung als die Achromate bewirken, müssen mit Kompensationsokularen verwendet werden, um ihre guten Eigenschaften richtig auszunutzen. Man kann sie beim Blicken durch das Okular gegen eine weiße Fläche durch den roten inneren Rand der Ge-

---

[1]) Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Stuttgart 1924. Bd. I.

[2]) Das Mikroskop im chem. Laboratorium. Leipzig.

[3]) In STÄHLERS Handbuch d. anorgan.-chemischen Arbeitsmethoden. Berlin-Leipzig 1919; II, 1, S. 427.

sichtsfeldblende von den normalen Okularen unterscheiden, die einen blauen Rand zeigen. Für mikrophotographische Aufnahmen verwendet man zweckmäßig die speziell hierfür von den verschiedenen Herstellern berechneten und empfohlenen Objektive und die Projektionsokulare.

Mikrophotographische Aufnahmen erfordern vor allen Dingen eine sehr gleichmäßige Beleuchtung, bei der die Bedingungen von S. 897 besonders exakt erfüllt werden müssen. Denn Wolken und Schatten, die durch ungleichmäßige Beleuchtung hervorgerufen werden, und die bei der Okularbeobachtung wegen ihrer Veränderlichkeit beim Verstellen der Mikrometerschraube und wegen ihrer Farbe sofort als nicht zum Objekt gehörig erkannt werden, können eine Mikrophotographie bis zur Unkenntlichkeit verändern. Weiter ist die absolut stabile Aufstellung und lichtdichte Verbindung von Mikroskop und Kamera bei den häufig lange ausgedehnten Expositionen unbedingt erforderlich. Nähere Angaben über die Technik der mikrophotographischen Aufnahmen, welche meistens erst nach langer Erfahrung vollkommen zu beherrschen ist, in den Lehrbüchern der Mikroskopie und Mikrophotographie[1]). Mikrophotographische Aufnahmen werden in neuerer Zeit sehr durch die sogenannten „photographischen Okulare" erleichtert, die von ZEISS, LEITZ, BUSCH, WINKEL und ZEISS-IKON hergestellt werden. Man stellt mit einem normalen seitlich angebrachten Okular das Objekt scharf ein, wodurch gleichzeitig die Scharfeinstellung in der Mattscheibenebene der photographischen Kamera erfolgt. Bewegte mikroskopsche und ultramikroskopische Objekte können bei starker Beleuchtung mit Kinoapparaten (vgl. S. 847) kinematographisch aufgenommen werden. Sehr wirkungsvoll sind mikrophotographische Aufnahmen auf Farbrasterplatten (Autochrom; Agfa-Farbenplatte).

Zur Erreichung einer etwas höheren Auflösung mikroskopischer Objekte ist von KÖHLER ein Verfahren zur Mikrophotographie mit ultravioletten Strahlen ausgearbeitet worden[2]).

Heizmikroskop. Als mikroskopische Zusatzteile, die fast nur für chemische und kristallographische Probleme in Anwendung kommen, sind die Heizeinrichtungen für das Objekt zu nennen.[3])

[1]) Unter anderem: KAYSERLING, Lehrbuch d. Mikrophotographie, Berlin 1916. und die sehr klare und ausführliche Darstellung von A. KÖHLER bei ABDERHALDEN, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Teil II, S. 245.

[2]) Z. wiss. Mikroskopie 21, 149. 1904; Mikrophotographie l. c., S. 1930.

[3]) Zur Untersuchung der „flüssigen Kristalle" usw. O. LEHMANN, Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen usw. Braunschweig 1910; BRAUNS im Handwörterb. d. Naturwissensch. Bd. V, S. 1075; WÜLFING, l. c.

Mit dem **Polarisationsmikroskop**[1]) lassen sich die optischen Eigenschaften doppelbrechender Objekte untersuchen. Für diese Beobachtungen ist es ganz besonders notwendig, sich vor der Untersuchung unbekannter Stoffe an Kristallen und anderen doppelbrechenden Objekten weitgehend einzuüben. Dies wird durch die gute Auswahl von Übungsversuchen bei KÖHLER (l. c.) sehr erleichtert. Doch muß man einige Zeit für diese vorbereitenden Arbeiten veranschlagen. Die Versuche werden in neuerer Zeit weitgehend auch auf nicht kristallisierte oder flüssig kristallinische Objekte ausgedehnt, die die Erscheinung der „akzidentellen Doppelbrechung"[2]) zeigen. Diese Art Doppelbrechung ist im allgemeinen durch die Gleichrichtung anisotroper Elementarteilchen eines inhomogenen Systems bewirkt, die durch natürliches Wachstum[3]) (Fasern), durch gerichtete Strömung[4]) (Strömungsdoppelbrechung), durch gerichtetes Reiben oder Streichen von Oberflächen[5]) oder durch photochemische Reaktionen im polarisierten Licht (Photoanisotropie und Photodichroismus) (vgl. S. 920[6])) hervorgerufen werden können. Die Erscheinungen treten nach der WIENERschen Theorie der „**Stäbchendoppelbrechung**"[7]) nur dann auf, wenn die heterogenen gestreckten Einzelteilchen kleinere Abstände und Dimensionen als die Lichtwellen haben. Sie sind also ultramikroskopisch nicht aufzulösen, und diese Art von akzidenteller Doppelbrechung erlaubt daher ein Eindringen in das amikroskopische Gebiet[6]). Die Aufsuchung des Azimutwinkels der Hauptschwingungsrichtungen nach den Regeln der Kristalluntersuchung besteht in einer „Peilung" durch Einstellen auf die Richtung der Helligkeitsmaxima oder -minima oder von bestimmten Farben. Der Peilungswinkel gibt dann die Richtung an, in der die Teilchen in einer bevorzugten Ordnung vorkommen. Er läßt Schlüsse über ihre Gestalt zu. (Man kann Peilungsversuche durch Anbringung einer „Azimutblende" an der ringförmigen Eintrittsblende der koaxialen Ultrakondensoren auch bei der ultramikro-

[1]) RINNE, l. c., A. KÖHLER, Die Anwendung des Polarisationsmikroskops für biolog. Untersuchungen bei ABDERHALDEN, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Teil II, Lfg. 191; AMBRONN-FREY, Das Polarisationsmikroskop, Leipzig 1926.

[2]) SZIVESSY, Handb. d. Physik, Bd. XXI, 1929.

[3]) AMBRONN, Ber. Sächs. Ges. 1896.

[4]) FREUNDLICH und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. 22, 27. 1916; Z. physikal. Ch. 105, 119. 1923; 114, 161, 190. 1925.

[5]) ZOCHER, Naturw. 13, 1020. 1925.

[6]) WEIGERT, Opt. Meth., S. 384 ff.; WEIGERT und POHLE, Koll. Zeitschr. 28, 153. 1921.

[7]) Ber. Sächs. Ges. 61, 113. 1909; AMBRONN, Göttinger Ber. d. Math.-Physik. Klasse, 1919; FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1921, S. 991; FREY, Naturw. 15, 760. 1927.

skopischen Beobachtung sehr erleichtern[1]). Die Beobachtungen lassen sich häufig mit einfachen Anordnungen ausführen[2]), wenn man polarisiertes Licht durch Reflexion an einem Glasplattensatz erzeugt und das doppelbrechende Objekt ohne vergrößernde Linsen über dem Polarisator mit einem analysierenden Nikolschen Prisma beobachtet. Die Erscheinungen der Strömungsdoppelbrechung treten besonders auffallend an gefärbten Objekten auf, die gleichzeitig Strömungsdichroismus zeigen, wenn man die Flüssigkeit in einer flachen Schale wirbelartig rührt[3]).

Beobachtungen über **die Stärke und den Charakter der Doppelbrechung** (positiv oder negativ) werden nach dem Schema der Kristalluntersuchungen[4]) mit einem $^1/_4\,\lambda$-Glimmerblättchen und mit Kompensatoren ausgeführt[5]).

Auf ähnliche Weise läßt sich auch die **elektrische Doppelbrechung (Kerr-Effekt)** untersuchen, die in organischen Flüssigkeiten auftritt, wenn sie einem senkrecht zur Strahlenrichtung gerichteten elektrischen Feld ausgesetzt werden[6]). Da jedoch die Effekte hier meistens sehr schwach sind, müssen besonders empfindliche Kompensatoren (Halbschattenkompensatoren) zu ihrer Messung in Anwendung kommen[7]).

Bestimmung der Lichtbrechung[8]). Der Brechungskoeffizient, das Brechungsverhältnis oder die Brechzahl n ist das Verhältnis der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume zu derjenigen in dem zu untersuchenden Stoff. Praktisch wird der Brechungskoeffizient n meistens im Verhältnis zu atmosphärischer Luft bestimmt und ist mit 1,00027 (für Na-Licht), dem

---

[1]) Szegvary, Z. physikal. Ch. **112**, 277. 1924. Weigert, Opt. Meth. S. 415.

[2]) Zocher, Z. physikal. Ch. **98**, 293. 1921; Berkmann, Böhm, Zocher, Z. physikal. Ch. **124**, **83**, 318. 1926.

[3]) Freundlich, Stapelfeld, Zocher, Z. physikal. Ch. **114**, 190. 1925; Zocher, Koll. Z. **37**, 336; 1925.

[4]) Die Lehrbücher der Optik und Kristallphysik und die früher erwähnten Zusammenfassungen.

[5]) Babinetkompensator bei Fuess, Berlin-Steglitz; Schmidt & Haensch, Berlin; Quarzkeilkompensator nach Siedentopf bei Zeiss, Jena, und Berek-Kompensator bei Leitz, Wetzlar; Köhler, Polarisationsmikroskop l. c. Weigert, Opt. Meth. S. 385.

[6]) Für die Technik dieser Messungen vgl. Leiser, Die elektr. Doppelbrechung, Abh. d. Deutsch. Bunsenges. Nr. 4 Halle 1910; Szivessy, Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik **16**, 241. 1920. Hdb. d. Physik **21**, 724; Hdb. d. Exp.-Physik Bd. **22**.

[7]) Kohlrausch, Prakt. Physik. 16. Aufl. S. 401. Hdb. d. Physik **19**, 935.

[8]) Vgl. Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig; Kessler, „Refraktometrie“ bei Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, 2, Hdb. d. Physik Bd. **18** u. **20**. Weigert, Opt. Meth. S. 431 und die einschlägigen Kapitel in den größeren Handbüchern sowie im Chemikerkalender.

Brechungskoeffizienten der letzteren gegen den leeren Raum, zu multiplizieren, um ihn auf den absoluten Wert n_0 zu reduzieren. In den hier interessierenden Fällen wird diese Korrektur im allgemeinen nicht angebracht, da ihr Einfluß auf die zu ermittelnden Beziehungen verschwindend gering ist.

Das Refraktometer von Pulfrich. Das zur Messung von Brechungskoeffizienten an Flüssigkeiten für physikochemische Zwecke am besten geeignete Instrument ist das von PULFRICH konstruierte Refraktometer für Chemiker[1]). Es besteht aus einem rechtwinkligen Prisma (Fig. 618) von möglichst stark brechendem Glase und einem an einem Teilkreise beweglichen Fernrohr. Das Licht trifft in Richtung der oberen horizontalen Prismenfläche schwach konvergent auf die Prismenkante; auf die Prismenfläche ist ein kleiner Zylinder gekittet, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Sieht man mit dem auf unendlich eingestellten Fernrohr durch die andere Prismafläche, so werden nur solche Strahlen aus der Flüssigkeit in das Prisma treten können, deren Austrittswinkel kleiner als der Winkel der totalen Reflexion ist, und man findet diesen, indem man das Fernrohr auf die Grenze zwischen hell und dunkel einstellt (Fig. 619). Bei Anwendung von Blenden kann sich das helle Gebiet zu einem auf der einen Seite verwaschenen Streifen verengen. Ausschließlich maßgebend ist die scharfe (obere) Grenze des hellen Gebietes[2]).

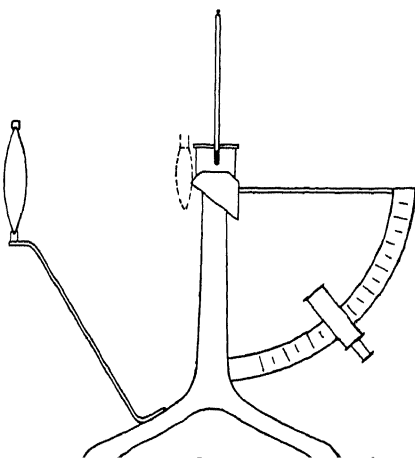



Fig. 618.

Die Berechung des Brechungskoeffizienten der Flüssigkeit ergibt sich folgendermaßen (Fig. 620).

Ist a der letzte Strahl, welcher noch aus der auf der Oberseite des Prismas befindlichen Flüssigkeit in dieses übertreten kann, so muß der Sinus des entsprechenden Winkels r gleich dem relativen Brechungskoeffizienten $\frac{n}{N}$

[1]) Zu beziehen von ZEISS-Jena, M. WOLZ-Bonn und anderen optischen Werkstätten.

[2]) Die Trennungslinie stellt das reelle Bild einer idealen, in unendlicher Entfernung refindlichen Kante dar, von der aus die Strahlen unter dem Grenzwinkel in das Fernbohrobjektiv gelangen würden.

sein, wo n der Brechungskoeffizient der Flüssigkeit, N der des Prismas ist. Wir haben also zunächst $\sin r = \frac{n}{N}$. Andererseits gilt für den Austritt des Strahles aus dem Prisma in die Luft $\frac{\sin e}{\sin i} = N$. Nun ist $\sin r = \cos i$, da das Prisma ein rechtwinkliges ist. Es ist demnach $n = N \cos i = N\sqrt{1 - \sin^2 i}$, und wenn man i durch den direkt gemessenen Winkel e mittels der Gleichung $\sin i = \frac{\sin e}{N}$ ersetzt, $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}$, wonach der Brechungskoeffizient n berechnet wird. Je größer also der Brechungskoeffizient der Lösung ist, um so kleiner ist der Winkel e. Zur Erleichterung des Gebrauches ist dem

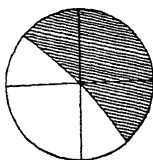



Fig. 619.
Gesichtsfeld
im Pulfrich-Refraktometer.

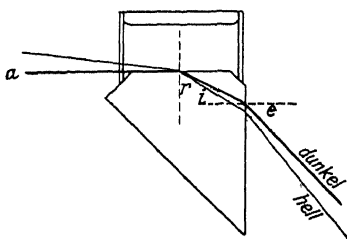



Fig. 620.
Strahlengang
im Pulfrich-Refraktometer.

Apparat eine für das benutzte Glas und Natriumlicht berechnete Tabelle der Funktion $\sqrt{N^2 - \sin^2 e}$ für alle vorkommenden Werte von e bezogen auf Luft von Zimmertemperatur beigegeben.

Da zu jedem Apparat eine ausführliche Gebrauchsanweisung mit bezogen werden kann[1]), so sollen hier nur einige kurze Winke über die Aufstellung und Justierung des Apparates gegeben werden. Man kann mit dem Apparat im unverdunkelten Zimmer arbeiten, wenn man dafür sorgt, daß sich hinter der Natriumflamme ein schwarzer Schirm befindet. Die Natriumflamme wird so weit (etwa 20—30 cm) vom Apparat aufgestellt, daß dicht vor dem Flüssigkeitsbehälter, also in der Nähe der Einheits-Pupille des Fernrohres, ein reelles umgekehrtes Bild der Flamme entsteht (Fig. 618), wovon man sich durch ein vorgehaltenes Stück Papier überzeugen kann. Indes kann ohne Schaden für die Schärfe der Einstellung die Natriumlampe näher an den Apparat gebracht werden, wodurch man häufig an Lichtstärke gewinnt. (Der S. 832 beschriebene Natriumbrenner von Zeiss ist sehr brauchbar.) Der Kontrast zwischen Dunkel und Hell kann durch Abblenden falschen Lichtes wesentlich erhöht werden. Bei

[1]) Z. physikal. Ch. 18, 294. 1895.

neueren Apparaten sind zu diesem Zweck ovale Blenden am Okular angebracht: man stellt zunächst mit voller Öffnung ein und sucht dann die geeignetste Stellung für die Blende. Man kann aber auch (wie dies bei der „Neukonstruktion" gemacht wird) eine Blende vor das Objektiv des Fernrohrs oder vor den Flüssigkeitsbehälter bringen.

Zur Prüfung des Nullpunktes bedient man sich entweder eines Gaussschen Okulars (mit dem die neueren Apparate versehen sind) und stellt auf Koinzidenz des an der vertikalen Prismenfläche gespiegelten Fadenkreuzes mit dem direkt gesehenen ein: die Abweichung der Einstellung vom Nullpunkt wird bei allen Winkelablesungen als Korrektion angebracht; oder man beschickt das Gläschen mit reinem Wasser und liest den Winkel ab. Der Brechungskoeffizient von Wasser gegen Luft beträgt für die Natriumlinie:

bei 0°	1,33381
20°	1,33300
40°	1,33069

(Landolt-Börnstein[1])). Man sucht in der Tabelle den Winkel, welcher dem berechneten Brechungskoeffizienten des Wassers entspricht, und vergleicht ihn mit dem gefundenen Wert. Der Unterschied wird (mit dem richtigen Vorzeichen) allen Winkelablesungen hinzugefügt.

Wenn der Zylinder, was häufig geschieht, sich vom Prisma abgelöst hat und wieder angekittet werden muß, so hat man Sorge zu tragen, daß an der Eintrittsstelle des streifenden Lichtes die Kante, in welcher die obere kreisförmige Planfläche an die matte Kugelhaube grenzt, völlig frei vom Kitt bleibt, da von der Sauberkeit dieser Kante die Schärfe der Grenzlinie, auf die man einstellt, abhängig ist. Als Kitt kann auch für wässerige Lösungen Fischleim dienen, da es sich nur um kurzdauernde Berührung mit der wässerigen Lösung handelt. Während der Beobachtung ist der Zylinder mit einem Stopfen verschlossen, welcher ein Thermometer trägt.

Der Brechungskoeffizient der Flüssigkeiten ist von der Temperatur häufig in hohem Maße abhängig. Man erwärmt vorher die Flüssigkeit etwas über die Temperatur, bei welcher die Messung stattfinden soll, und macht die Ablesung in dem Augenblick, wo das langsam fallende Thermometer den fraglichen Punkt erreicht hat. Noch besser ist es, die Ablesungen schon etwas früher zu beginnen und bis unterhalb des Punktes fortzusetzen, um den gesuchten Wert interpolieren zu können.

Bei Flüssigkeiten mit großem Ausdehnungskoeffizienten ist wegen Schlierenbildung dieses Verfahren häufig nicht verwendbar. Man verfährt dann sicherer derart, daß man bei Zimmertemperatur beobachtet und den

---

[1]) Tabellen. 5. Aufl. 1923. S. 956.

Brechungskoeffizienten bei der gewünschten Temperatur aus dem bei der Versuchstemperatur gefundenen nach der für kleine Temperaturintervalle gültigen Formel $\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}$ berechnet. Die Änderung der Dichte (d) mit der Temperatur muß bekannt sein.

Bei den neueren Apparaten ist ein Mantel vorgesehen, durch welchen Wasser von der gewünschten Temperatur fließt, so daß das Refraktometer auch bei höheren Temperaturen verwendet werden kann. Den konstant temperierten Wasserstrom erhält man dadurch, das man Wasserleitungswasser durch ein langes, zur Spirale aufgewundenes Bleirohr, das in einem Thermostaten liegt, passieren läßt[1]).

Nach der Beobachtung wird das Gläschen mittels einer kleinen Pipette von der Flüssigkeit befreit, zweimal ausgespült und mit altem reinen Leinen oder mit satiniertem Seidenpapier (Josephpapier) trocken getupft. Gewöhnliches Filtrierpapier ist hierzu nicht geeignet, da es leicht Fäserchen hinterläßt, welche die Schärfe der Trennungslinie stören. Hat man größere Mengen der Versuchsflüssigkeiten, so spült man zweimal mit der neuen Flüssigkeit nach.

Die Genauigkeit der Messungen beträgt bei den älteren, einfachen Instrumenten, die für die meisten laufenden Arbeiten ausreichen, etwa fünf Einheiten der fünften Dezimale des Brechungsexponenten.

Die **„Neukonstruktion"** des PULFRICHschen Refraktometers (ZEISS-Jena) hat außer dem erwähnten Heizmantel einige Zusatzeinrichtungen, durch welche die Präzision der Messung auf etwa eine Einheit der fünften Dezimale erhöht werden kann[2]). Die wesentlichen Unterschiede gegen die ältere Anordnung bestehen in einer besseren Beleuchtungseinrichtung, mit der es möglich ist, durch einfache Drehung eines Reflexionsprismas die Beleuchtung auszuwechseln. Das Instrument hat einen Halter für eine Wasserstoff-Geislerröhre, die beim Auswechseln gegen das Licht der seitlich aufgestellten Natriumflamme durch das Reflexionsprisma abgeblendet wird.

Die Einstellung der Grenzlinie auf die Strichmarke im Fernrohre kann durch eine Mikrometerschraube verfeinert werden. Diese Einrichtung wird

---

[1]) Vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 286. Über eine einfache Zirkulationspumpe vgl. LUTHER, Ch. Ztg. **32**, und WEIGERT, Z. physikal. Ch. **80**, 84. 1912. Vollständige Einrichtungen zur Erhaltung der konstanten Temperatur werden von ZEISS geliefert.

[2]) Die ausführliche Beschreibung dieses Instrumentes ist aus den Druckschriften von ZEISS und mit zahlreichen Zahlenbeispielen aus dem „Refraktometrischen Hilfsbuch" von W. A. ROTH (Leipzig 1911) bei KESSLER l. c. zu ersehen. Vgl. auch und KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 456. 1928.

aber nur verwendet, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Differenzen im Brechungsexponenten handelt. Bei der Messung der **Dispersion des Brechungsexponenten** wird das Fernrohr mit der Feststellklammer arretiert und die Unterschiede der Ablesungen für die verschiedenen Farben auf der Mikrometertrommel abgelesen. Durch eine Linearblende mit ausgezackten Rändern vor der Beleuchtungseinrichtung, die als ein grober Spektroskopspalt wirkt, wird bewirkt, daß die Wasserstofflinien sich nicht überdecken. Die Einstellung erfolgt an der scharfen oberen Seite der farbigen Streifen. Eine Trommelumdrehung der Mikrometerschraube entspricht 20 Bogenminuten, und da die Trommel in 200 Teile geteilt ist, sind direkt 0,1 Minuten abzulesen. Für normal dispergierende Substanzen liegt die rote Grenzlinie im Fernrohrokular oben. Die exakte Prüfung des Nullpunktes geschieht mit einem besonders eingerichteten GAUSSschen Okular.

Eine bequeme Lichtquelle für Refraktions- und Dispersionsberechnungen ist eine Quecksilberlampe, die in einem gut lichtdichten Gehäuse brennt. Um die Messungen bei den Hauptlinien der Hg-Lampe auf die üblichen bei den Na- und H-Linien umzurechnen, sind von WEIDERT[1]) ausfürliche Interpolationstabellen zusammengestellt.

Um die Differenzen zweier fast gleicher Brechungsexponenten zu messen, eine Bestimmung, die zur optischen Identifizierung zweier gleichartiger Flüssigkeiten verschiedener Herkunft und zur Ermittlung der optischen Unterschiede zweier verschieden konzentrierter Lösungen erforderlich sein kann, benutzt man einen auf ein besonderes Prisma aufgekitteten, zweiteiligen Trog mit einer senkrechten Scheidewand. Da diese Scheidewand annähernd in der Eintrittspupille des Fernrohrs auf der Prismenfläche aufsitzt, kommen beide Grenzen der Totalreflexion gleichzeitig zur Beobachtung, so daß eine exakte Messung nicht ohne weiteres möglich ist. Mit einer zweckmäßig geformten Blende am Fernrohrobjektiv kann man die von den beiden Flüssigkeiten kommenden Strahlen nacheinander einzeln beobachten und ihre geringe Differenz mit der Mikrometertrommel ausmessen. Bedeutend exaktere Differenzbestimmungen lassen sich mit den Interferometern (S. 911) ausführen.

Nach LE BLANC[2]) kann das PULFRICHsche Refraktometer auch zur Bestimmung des Brechungsexponenten pulverförmiger, fester, isotroper Körper benutzt werden. Hierzu wird der Boden des Prismentroges mit dem feinen Pulver der zu untersuchenden Substanz bedeckt und der Trog dann

[1]) EWALD, Die optische Werkstatt, 1930, S. 215—273.

[2]) Z. physikal. Ch. **10**, 433. 1892.

mit einem Gemisch zweier Flüssigkeiten, die das Pulver nicht lösen, mit einem Glasstab verrührt. Bei Beobachtung mit einfarbigem Licht kann man im allgemeinen die gewohnte Trennungslinie von Hell nach Dunkel nicht erkennen. Durch tropfenweises Verändern des Mischungsverhältnisses der beiden Flüssigkeiten kann man es erreichen, daß ihr Brechungsexponent für Na-Licht gerade gleich dem Brechungsexponenten des Pulvers wird. Man erkennt dann eine Trennungslinie, auf welche man die Strichmarke des Fernrohrs einstellen kann, in einem diffus hellen Feld. Als Flüssigkeiten für die Ausführung dieser „optischen Schwebemethode" (in Analogie zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester pulverförmiger Körper

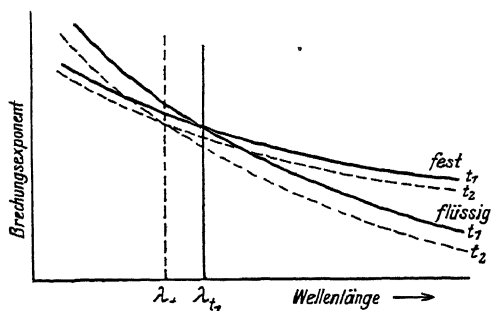



Fig. 621.

Prinzip der monochromatischen Universalfilter nach

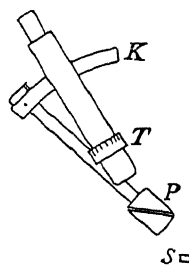



Fig. 622.

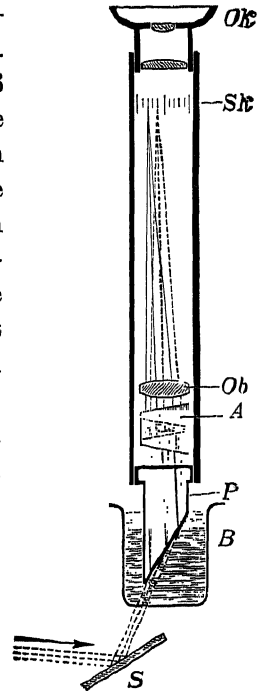
Refraktometer nach Abbe.

nach der Schwebemethode) verwendet man als Flüssigkeiten mit hohem Brechungsexponenten Monobromnaphthalin ($n_D^{20} = 1{,}6588$) oder Methylenjodid (1,7417), denen man tropfenweise Chloroform (1,4467), Benzol (1,5014), Aceton (1,3588) oder Alkohol (1,3617) zufügt.

Das Prinzip der optischen Schwebemethode liegt auch den monochromatischen Universalfiltern (S. 845) nach Christiansen-Weigert zu Grunde. Da die Dispersionskurve eines festen Körpers (Glas) meist flacher verläuft als die einer organischen Flüssigkeit (Fig. 621), findet das „Schweben" nur bei einer Wellenlänge statt, die sich bei anderen Mischungsverhältnissen und Temperaturen verschiebt. Nur für dieses Spektralgebiet tritt also die Strahlung geometrisch unverändert durch das Gemisch hindurch, und es kann eine Lichtquelle durch eine Linse in einer Blendenöffnung abgebildet werden. Andere Spektralgebiete werden mehr oder weniger stark diffus zerstreut und durch die Blendenränder abgeschirmt. Die praktische Verwendbarkeit dieser Filter ist durch Verwendung geeigneter Gemische (Glas: Prismen-

kron von Schott-Jena; Flüssigkeit: Methylbenzoat) und durch eine einfache optische Anordnung möglich[1]).

Für die Untersuchung technischer Flüssigkeiten verwendet man vorteilhaft Instrumente nach der Konstruktion der **Refraktometer** von Abbe (Fig. 622). Der Apparat beruht gleichfalls auf Totalreflexion, die an einer dünnen, zwischen zwei Prismen von größerem Brechungsexponent gebrachten Flüssigkeitsschicht erfolgt. Man neigt das Instrument beim Gebrauch so, daß nach Abnahme des einen Prismas P die freiliegende Fläche des anderen horizontal liegt, bringt einen Tropfen der Flüssigkeit darauf, setzt das zweite Prisma auf und richtet das Fernrohr mit den Prismen nun so weit auf, daß das direkte oder vom Beleuchtungsspiegel S reflektierte Licht annähernd in seine optische Achse fällt. Im Fernrohrokular erscheint dann eine Grenze zwischen Hell und Dunkel, deren Stellung an dem Teilkreis K oder an einer Okularskala mit Tabellen den Brechungsexponenten abzulesen gestattet. Die Beobachtungen werden mit weißem Licht gemacht; die Grenzlinie erscheint daher im allgemeinen farbig und ist nicht scharf auf der Skala ablesbar. Um dies zu erreichen, ist im Instrument ein Farbenkompensator T angebracht, der aus zwei gegeneinander verdrehbaren Amicischen, für die Na-Linie geradsichtigen Prismen besteht, die zusammen ein Prisma variabler Dispersion darstellen. Man stellt den Kompensator bis zur Farblosigkeit der Trennungslinie ein und gewinnt aus dem hierzu erforderlichen Kompensatorwinkel auch über die Dispersion der Flüssigkeit annähernde Angaben[2]).

Fig. 623.
Eintauch-Refraktometer

Das Abbesche Prinzip ist besonders bequem in den **„Eintauchrefraktometern“** von Zeiss-Jena ausgestaltet (Fig. 623), bei dem das ganze Prisma in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht wird, die daher nicht mit Metall oder Kittstellen in Berührung kommt. Es ist besonders für Reihenuntersuchungen verschieden konzentrierter Lösungen desselben Stoffes

[1]) Weigert, Staude u. Elvegård, Z. physikal. Ch. **130**, 607. 1927; (B) **2** 149. 1929. Die Materialien sind zu beziehen durch Schott & Gen.-Jena und C. Leiss-Berlin-Steglitz.

[2]) Löwe, Ch. Ztg. **45**, 25, 52. 1921; Roth l. c., Hersteller Zeiss-Jena; Goerz, Berlin; Heele, Berlin; Hilger, London, und andere Werkstätten.

geeignet, von denen meistens die für die Messung erforderlich genügende Flüssigkeitsmenge zur Verfügung steht. Bei Flüssigkeitsmangel kann man das Eintauchrefraktometer durch ein zweites Prisma zu einem normalen ABBEschen Instrument ergänzen (LÖWE l. c.).

Berechnung der Resultate. Da der Brechungsexponent und die Dispersion desselben Stoffes von der Dichte, Temperatur und dem Aggregatzustand abhängt, sind die gemessenen Werte von n nicht ohne weiteres charakteristisch für die betreffende Substanz. Dies ist dagegen mit sehr großer Annäherung für die abgeleiteten Ausdrücke der Molarrefraktion M. R. und die Molardispersion M. D. der Fall, wo M das Molekulargewicht und d die Dichte der Substanz bedeutet

$$\mathrm{M.R.} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d}; \qquad \mathrm{M.D.} = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}\right)\frac{M}{d}.$$

(Begründung und Ableitung in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie.)

Ihre große Bedeutung für chemische Konstitutionsfragen beruht darauf, daß bei organischen Stoffen beide Werte sich additiv aus den Atomrefraktionen der einzelnen Bestandteile des Moleküls je nach der Art der chemischen Bindungen ergeben[1]).

	Symbol						
Gruppe CH_2	CH_2	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Kohlenstoff	C	2,413	2,418	2,438		0,025	0,056
Wasserstoff	H	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Hydroxylsauerstoff	O′	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Äthersauerstoff	O<	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Carbonylsauerstoff	O″	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Chlor[1])	Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Brom[2])	Br	8,803	8,865	8,999	9,125	0,211	0,340
Jod	J	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Äthylenbindung	$=$	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Acetylenbindung	$\equiv$	2,323	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Stickstoff in prim. Amin.		2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
Stickstoff in sek. Amin..		2,478	2,502	2,561	2,605	0,086	0,119
Stickstoff in tert. Amin .		2,808	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
Stickstoff in Imiden[3]) ..	C—N=C	3,740	3,776	3,877	3,962	0,139	0,220
Stickstoff in Nitrilen[4]) ..		3,102	3,118	3,155	3,173	0,052	0,060

[1]) Chlor in Säurechloriden: vgl. Z. physikal. Ch. 75, 603. 1910.
[2]) Brom in Bromiden und Säurebromiden bei KARVONEN, Ann. Ac. scient. fennicae. Ser. 5, Nr. 6. 1914
ffwert für Imide und Nitrile enthält gleichzeitig das Inkrement für die peite und dreifache N—C-Bindung.
[4]) Für Oxime, NO_2-Verbindungen, Nitrite, Nitrate vgl. Z. physikal. Ch. 79, 142. 1912.

[1]) Tabelle der wichtigsten Atomrefraktionen und Dispersionen nach EISENLOHR, Z. physikal. Ch. 75, 585. 1910; 79, 129. 1912.

Bei technischen Stoffen oder bei Messungen des Brechungsexponenten verschieden konzentrierter Lösungen genügt im allgemeinen die Angabe des abgelesenen Teilstrichs der Skala, die mit bekannten Konzentrationen geeicht wird, oder des Brechungsexponenten selbst, der aus Tabellen zu entnehmen ist, die den Refraktometern beigegeben werden. Sie sind sorgfältig aufzubewahren, da die Glassorten für die Prismen bei den herstellenden Fabriken mit der Zeit aufgebraucht werden, und weil neue Glassorten etwas andere Tabellen erfordern.

Angaben über die Bestimmung des Brechungsexponenten mikroskopischer Objekte bei KÖHLER[1]).

Gesamtdispersion. Die Bestimmung des Brechungsexponenten im ganzen Spektralgebiet, die gelegentlich zur Konstruktion der vollständigen Dispersionskurven erforderlich sind, erfolgt nach den bekannten Methoden der Physik[2]). Eine besondere photographische Methode für Bestimmungen im Ultraviolett ist von HENRI[3]) angegeben worden. Die hierfür erforderlichen Zusatzteile zu einem normalen Quarzspektrographen werden von HILGER, London, hergestellt.

Interferometer sind geeignet, die Differenzen von Brechungsexponenten optisch ähnlicher Systeme mit weit höherer Genauigkeit zu bestimmen, als es mit den Differenzrefraktometern möglich ist. Man kommt z. B. mit einem großen Gasinterferometer von 1 m Länge bis etwa zur zweiten Einheit der achten Dezimale der Differenz. Es sind dadurch Konzentrationsbestimmungen in Gasgemischen bis etwa 0,01 % und in Lösungen in den kleineren Flüssigkeitsinterferometern bis etwa 0,001 % möglich[4]).

Das Konstruktionsprinzip der ZEISSschen, für Chemiker brauchbaren Interferometer ist aus Fig. 624 (nach LÖWE[4])) im Aufriß und Grundriß zu erkennen. Die beiden durch die in einer Pupille befindlichen Spaltblende (in der Mittelfigur vor dem Fernrohrobjektiv, links unten vergrößert gezeichnet) geteilten Lichtbündel kommen in zwei Spaltbildern übereinander zur Interferenz: einmal gehen sie beide durch Luft, das andere Mal kann das eine Strahlenbündel das zu untersuchende Gas (*G*) passieren,

---

[1]) KÖHLER, Polarisationsmikroskopie l. c., S. 1079.

[2]) Vgl. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik, 16. Aufl. S. 267. Hdb. d. Physik 18, 632; 20, 480. Eine einfache Methode zum Justieren von Spektrometern: BIOT, Physikal. Ber. 6, 717. 1925; WEIGERT, Opt. Meth. S. 448.

[3]) Études de Photochimie. Paris 1919. S. 30. WEIGERT, Opt. Meth. S. 451.

[4]) Nähere Angaben bei HABER und LÖWE, Z. angew. Ch. 23, 1393. 1910, und bei LÖWE, Interferometrie von Gasgemischen u. Lösungen. Ch. Ztg. 45, 403. 1921; LÖWE, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, Dresden 1925; HIRSCH bei ABDERHALDEN, Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2, S. 1875; WEIGERT, Opt. Meth., S. 456 ff.

dessen Brechungsunterschied gegen Luft (*L*) eine seitliche Verschiebung der im Okular beobachteten Interferenzstreifen bewirkt, die durch den Kompensator *Pl*, eine Glasplatte, die durch feine Neigung mit der Trommel *Tr* für verschieden lange Strahlenwege einstellbar ist, meßbar kompensiert werden kann (*Pg* steht fest). Die Interferenzerscheinung der beiden anderen durch Luft gehenden Strahlenbündel bleibt unveränderlich, und ihre Streifen wirken wie eine Strichmarke, auf welche die verschobenen Interferenzfransen mit dem Kompensator eingestellt werden. Der Kompensator wird

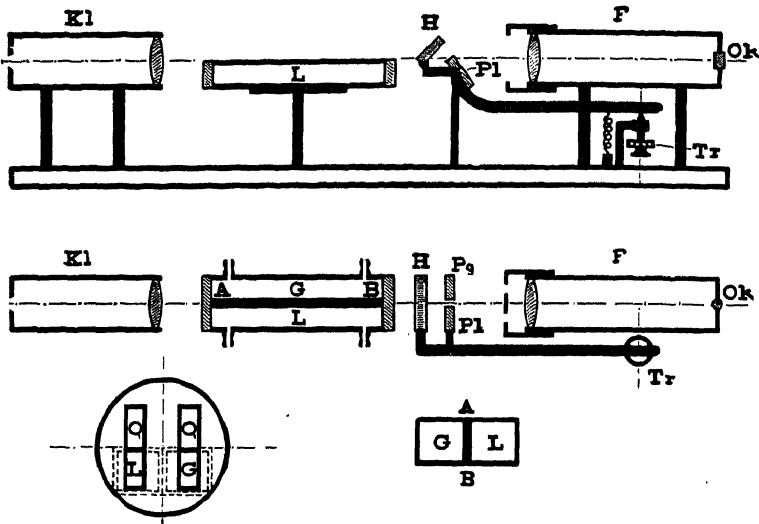



Fig. 624.
Prinzip des Gasinterferometers von Zeiss.

mit einigen analysierten Gasgemischen geeicht und die meistens annähernd lineare Eichkurve oder Eichtabelle ergibt die Konzentration unbekannter Gemische aus der Kompensatorstellung. Wegen der speziellen Konstruktionen z. B. zur Untersuchung der Grubenluft vgl. Löwe l. c.

Die kleineren tragbaren Flüssigkeitsinterferometer, in welche auch Gaskammern von 10 cm Länge eingesetzt werden können, verwenden Autokollimation, so daß die Strahlen zweimal die Flüssigkeitsschicht passieren müssen. Die Flüssigkeit befindet sich in kleinen, mit planparallelen Platten abgeschlossenen Präzisionskammern von 5, 2, 1 und 0,5 cm Dicke. Die letzte kann durch planparallele Füllstücke auch für 1 mm eingerichtet werden, was die Untersuchung sehr kleiner Flüssigkeitsmengen ermöglicht. Die Genauigkeit der Messung nimmt natürlich proportional der Flüssigkeitsdicke ab. Die planparallelen Platten sind entweder auf die Kammern aufgekittet oder bei den neueren Formen mit einem leichtflüssigen Glas auf die

gläsernen Kammern aufgeschmolzen. Sie sind dann auch zur Untersuchung ätzender Materialien geeignet.

Die wichtige Temperaturkonstanz der beiden Vergleichsfüllungen wird durch ein Wasserbad erreicht. Sie ist eingetreten, wenn die Interferenzfransen im Okular nicht mehr als gebogene (Fig. 625), sondern als gerade Linien erscheinen. Man stellt auf den mittleren weißen Streifen zwischen zwei schwarzen Streifen ein, der leicht von den seitlichen farbigen Streifen zu unterscheiden ist. Diese Unterscheidung ist bei gefärbten Untersuchungsflüssigkeiten nicht immer möglich. Es können daher nur farblose oder schwach gefärbte Flüssigkeiten untersucht werden.

Ganz geringe lokale Unterschiede des Brechungsverhältnisses lassen sich qualitativ bei geeigneter optischer Beobachtung als **Schlieren** erkennen. Die von TÖPLER besonders für Dichteunterschiede in Gasen ausgebildete Schlierenmethode[1]) ist in neuerer Zeit mit Erfolg auf chemische Vorgänge übertragen worden[2]).

Fig. 625. Interferenzfransen bei ungleichmäßiger Temperatur.

Drehung der Polarisationsebene[3]). Asymmetrisch gebaute Stoffe sind „optisch aktiv" und drehen die Ebene der linear polarisierten Stelle. Der Winkel α der Drehung ist proportional der durchstrahlten Strecke und abhängig von der Wellenlänge des Lichtes sowie der Temperatur. Aktive Stoffe kommen im allgemeinen in je zwei Formen vor, von denen die eine eine ebenso starke Drehung nach rechts zeigt, wie die andere sie nach links aufweist.

Man bezeichnet als spezifische Rotation $[\alpha]$ die Drehung, welche der Stoff unter Einheitsbedingungen der Dichte und der Konzentration bewirken würde. Sie tritt auf, wenn sich 1 g der aktiven Substanz innerhalb von 1 cm³ befindet und die durchstrahlte Schicht 1 dm lang ist. Wenn bei

[1]) Vgl. die Lehrbücher der Physik; Hdb. d. Physik **18**, 775, Handwörterbuch der Naturwissensch., Bd. VIII, 924; Literatur bei HAUSER, Z. wiss. Phot. **20**, 257. 1921.

[2]) WEIGERT und KELLERMANN, Z. physikal. Ch. **107**, 14. 1923 (für schnell verlaufende chem. Prozesse); CRANZ und SCHARDIN, Z. Physik **56**, 147. 1929 (gleichzeitige kinematographische Verfolgung); EMICH, Monatsh. Ch. **50**, 745. 1928 (für mikroanalytische Zwecke).

[3]) Über Meßmethodik und Theorie vgl. das ausführliche Werk von
Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl., Braunschweig 1898; SCHUI
Die Polarisationsapparate und ihre Verwendung. Stuttgart 1919; SCHULZ, Handb. d. Exp.-Phys., Bd. XVIII, 1928; SCHÖNROCK, Handb. d. Phys., Bd. **19**, 705. 1928; KESSLER, bei ABDERHALDEN, Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. II, Teil 2, Lfg. 205. WEIGERT, Opt. Meth., S. 489 ff. BRUHAT, Traité de polarimetrie, Paris 1930.

Lösungen c die Konzentration in Gramm der aktiven Substanz in 100 cm³ der Lösung oder p die Anzahl Gramm in 100 g der Lösung vom spezifischen Gewicht d bedeutet, die Länge l des Rohres in dm gerechnet wird und der gemessene Drehungswinkel α ist, ist die spezifische Rotation $[\alpha]$

bei reinen Stoffen   bei Lösungen

$$\alpha \qquad\qquad [\alpha] = \frac{100\,\alpha}{\;} \text{ oder } \quad 100\,\alpha$$

Durch Multiplikation der spezifischen Drehung mit dem Molargewicht M der aktiven Substanz erhält man das molare Drehungsvermögen oder die Molarrotation. Zur Vermeidung zu großer Zahlen ist es üblich, den hundertsten Teil des Wertes anzugeben.

$$\text{Molar-Rotation}\,[M] = \frac{M\,[\alpha]}{100}$$

$[M]$ gibt also den Drehungswinkel an, der beobachtet würde, 1 g-Mol der aktiven Substanz in 1 cm³ enthalten wäre und die Dicke der durchstrahlten Schicht 1 mm betrüge.

Die Apparate zur Messung der Drehung der Polarisationsebene enthalten stets einen Polarisator und einen Analysator, zwischen welchen die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit geschaltet wird. Man stellt dann den Analysator zuerst mit Wasser im Beobachtungsrohr auf die Dunkelstellung ein (gekreuzte Ebenen des Polarisators und Analysators) und dann mit der zu messenden Flüssigkeit. Der Winkel gegen die erste Einstellung ergibt dann die Größe und das Vorzeichen der Drehung α (+ entspricht einer Drehung des Analysators aus der Null-Lage im Sinne des Uhrzeigers).

Halbschatten-Polarisationsapparate. Die Einstellung auf maximale Dunkelheit wird erheblich durch eine Halbschatteneinrichtung verfeinert und die Halbschatten-Polarisationsapparate mit variablen Halbschatten nach LIPPICH haben in chemischen Laboratorien fast vollständig die anderen Konstruktionen (WILD, JELLET und CORNU) verdrängt. Ihr Prinzip beruht allgemein darauf, daß mit einem Fernrohr ein Feld, das in zwei Halbkreise mit senkrechter, scharfer Trennungslinie geteilt ist, anvisiert wird, dessen beide Hälften durch Lichtströme erleuchtet werden, deren Polarisationsebenen um einen kleinen Azimutwinkel von 1—5°, den „Halbschattenwinkel“, voneinander verschieden sind. Durch den im Okularteil des Fernrohrs befindlichen Analysator erscheinen nun die beiden Halbkreise niemals gleichzeitig vollkommen dunkel, und die beiden Analysatorstellungen unterscheiden sich um den Halbschattenwinkel (Fig. 626, Stellung 1 und 3). Eine mittlere Stellung gleicher, unvollkommener Dunkelheit ist nun mit

großer photometrischer Genauigkeit durch das Verschwinden der scharfen Kante einzustellen (Fig. 626, Stellung 2). Die Einstellgenauigkeit wächst mit kleineren Halbschattenwinkeln und mit der Entfernung zwischen Polarisator und Analysator[1]) und kann in großen Instrumenten leicht eine Genauigkeit von 0,01° erreichen und überschreiten.

Die verschiedenen Konstruktionen unterscheiden sich durch die Art der Herstellung des Halbschattenwinkels. Gegenwärtig kommt wesentlich nur noch die von Lippich in Betracht[2]). Vor einem großen Polarisationsprisma (Fig. 627), das um kleine Winkel meßbar drehbar ist, ist ein zweites kleineres, das halbe Gesichtsfeld bedeckendes Nicolsches Prisma M ange-

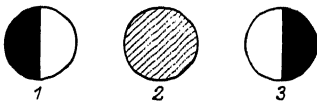



Fig. 626.
Halbschatten-Gesichtsfeld.

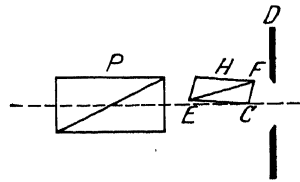



Fig. 627.
Halbschatten nach Lippich.

bracht, dessen Kante bei der Gleichheit der beiden Felder (Fig. 626, 2) verschwinden muß[3]). Der Apparat hat den Vorteil, daß er für alle Arten Licht anwendbar ist.

Durch geringe Drehung der vom großen Prisma P durchgelassenen Polarisationsebene kann man den Halbschattenwinkel gegen das feststehende Halbprisma H verändern.

Die Polarisationsapparate sind zusammengesetzte optische Instrumente (S. 822). Wie aus der Figur 628[4]) hervorgeht, enthalten sie die Lichtquelle L, die Beleuchtungslinse B, die als Kondensor dient und ein Bild von L in dem Fernrohrobjektiv O entwirft. Durch das Okular des Fernrohrs beobachtet man in der Gesichtsfeldblende Sp', die in der Nähe von B angebrachte kreisförmige Blende Sp, die daher gleichmäßig erleuchtet erscheint. Unmittelbar

[1]) Landolt, l. c., S. 304. Bei ganz kleinen Halbschatten wirkt auch die Einstellungsgenauigkeit wieder schlechter. Vgl. Schulz, l. c., S. 424.

[2]) Hersteller: Schmidt & Haensch, Berlin; Goerz, Berlin-Friedenau; Winkel, Göttingen; Heele, Berlin, und andere Firmen, von denen auch die Zusatzteile (Lichtquellen, Farbfilter usw.) zu beziehen sind. Über andere Anordnungen vgl. die S. 913 genannten Zusammenfassungen.

[3]) Bei Verwendung von 2 kleinen Nicolschen Prismen, die je $1/_3$ der kreisförmigen Blende überdecken und einen mittleren senkrechten Streifen des großen Prismas freilassen, erhält man ein 3teiliges Gesichtsfeld, mit dem eine noch etwas sicherere Einstellung der Gleichheiten im Felde zu erreichen ist. (Vgl. u. a. Weigert, Opt. Meth. S. 501.)

[4]) Nach Schulz, l. c.

vor Sp befindet sich der Polarisator P und das (nicht gezeichnete) Halbprisma (vgl. Fig. 627), auf dessen Kante scharf eingestellt wird. Der Analysator A ist mit dem Fernrohr um die optische Achse drehbar, und zwischen ihm und dem Polarisator ist das Polarisationsrohr eingeschaltet. Der Drehungswinkel des Analysators ist an einem großen Teilkreis mit Nonius meistens bis auf 0,01° abzulesen.

Die richtige Stellung der Lichtquelle erreicht man, indem man mit einem Stück weißen Papier vor der Analysatorblende die scharfe Abbildung prüft. Dies ist bei breiten Lichtquellen (Petroleumlampe, Gasglühlicht) oder mattierten Glühlampen leichter zu erreichen, als mit punktförmigen Lichtquellen (Projektionslampen), die aber zur Erreichung großer Helligkeit erforderlich sind.

Die Benutzung dieser Apparate erfolgt, indem man eine mit Wasser gefüllte Röhre einlegt, das Okular scharf auf die Grenzlinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes einstellt, den Nullpunkt bestimmt, dann die

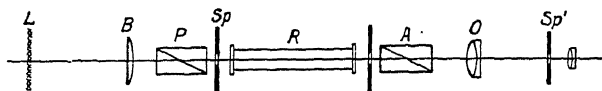



Fig. 628. Schema eines Polarisationsapparates.

Flüssigkeit in das Rohr bringt und wieder abliest. Das Einstellen geschieht, indem man den Punkt gleicher Helligkeit abwechselnd von der einen und anderen Seite erreicht und das Mittel nimmt.

Zur Messung der Rotationsdispersion, der Abhängigkeit der Rotation von der Wellenlänge, ist eine so weitgehende Reinigung des Lichtes erforderlich, wie bei keiner anderen optischen Messung in farbigem Licht. Da man bei gekreuzten Polarisatoren, also im Auslöschungsgebiet arbeitet, erscheinen die Halbschattenfelder bei Gegenwart falschen Lichtes in verschiedener Farbe, so daß eine Gleichheits-Einstellung unmöglich wird. Zur Erzeugung monochromatischen Lichtes verwendet man vorteilhaft Quecksilber- oder Amalgamlampen unter Zwischenschaltung eines Monochromators. Durch diesen kommt ein weiteres optisches Instrument hinzu, das nach den auf S. 823 angegebenen Regeln am besten im „umgekehrten Strahlengang" justiert wird. Von den großen optischen Werkstätten werden Polarisationsapparate mit justierten Monochromatoren geliefert. Um störende Beugungserscheinungen an der senkrechten Kante des Halbprismas zu vermeiden, ist es vorteilhaft, mit horizontalen Monochromatorspalten zu arbeiten. Die fertig justierten Monochromatoren enthalten daher Prismen mit horizontaler brechender Kante. Falls nur gewöhnliche Monochromatoren mit senkrechter Prismenkante zur Verfügung stehen, kann man das Bild des Austrittsspalts

um 90° drehen, indem man ein geeignetes Umkehrprisma[1]) einschaltet (SCHMIDT & HAENSCH). In vielen Fällen reichen die wenigen Linien der Amalgamlampen oder anderer Lichtquellen mit Linienspektren (LOWRY[2])) nicht zur Bestimmung der gesamten Rotationsdispersion aus. Dann verwendet man sehr helle (überlastete) Glühlampen oder Bogenlampen, deren Lichtbogen mit einem richtig justierten Kondensor auf den Eintrittsspalt projiziert wird, der sehr eng sein muß.

Rote, grüne und blaue Farben, für welche das Auge ein ziemlich unvollkommenes Unterscheidungsvermögen besitzt, lassen sich auch durch strenge Farbfilter aus weißem Licht isolieren (LANDOLT[3]) WINTHER[4])). Für Gelb und Blaugrün ist dies kaum möglich. Den „optischen Schwerpunkt“ dieser Filter bestimmt man mit einer geeichten Normal-Quarzplatte (SCHMIDT & HAENSCH, HILGER und anderen Werkstätten). Man kann aus der angegebenen Plattendicke[5]) die Dispersionskurve der Rotation der Quarzplatte berechnen (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 1009; LOWRY) und bestimmt dann die Drehung der Quarzplatte für das zu prüfende Filter. Aus der Kurve liest man dann die Wellenlänge des optischen Schwerpunktes ab. Diese Messungen sind bei besonders genauen Bestimmungen auch bei Reinigung des Lichtes mit Monochromatoren auszuführen. Im Ultraviolett kann der Drehungswinkel mit photographischen und photometrischen Methoden[6]) oder sehr genau mittels lichtelektrischer Photometrie[7]) gemessen werden.

Auch die Natriumflamme, in der die gelben D-Linien außerordentlich intensiv sind, ist für Polarisationszwecke nicht ohne weiteres als monochromatische Lichtquelle zu betrachten, wie dies z. B. bei refraktometrischen Messungen möglich ist, weil auf maximale Auslöschung der gelben Strahlen eingestellt wird. Dadurch macht sich der sonst kaum bemerkliche kontinuierliche Grund der Natriumflamme so störend bemerkbar, daß schon bei

[1]) WEIGERT und ELVEGÅRD, Z. physikal. Ch. (B) 4, 244. 1929.

[2]) Phil. Trans. (A) 212, 288. 1912.

[3]) LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 387.

[4]) Z. physikal. Ch. 41, 169. 1902.

[5]) Die Dicke wird meist nicht in mm, sondern in VENTZKE-Graden angegeben (vgl. weiter unten).

[6]) Nähere Einzelheiten über die Technik der Messungen in verschiedenen Farben bei GROSSMANN-WRESCHNER. Die anomale Rotationsdispersion. Stuttgart 1921. S. 20 ff. Farbfilter für Polarisationsmessungen bringen die Hersteller von Polarisationsapparaten und die VER. FABR. F. LABORATORIUMSBEDARF, Berlin, in den Handel. Apparate bei HILGER.

[7]) MAYRHOFER, Diss. Würzburg 1924 (mit der v. HALBANschen Anordnung S. 878 und 879).

Drehungen über 3° die beiden Halbschattenfelder so verschieden gefärbt erscheinen, daß eine scharfe Einstellung unmöglich ist. Nach den Vorschlägen von LIPPICH und LANDOLT müssen dann besondere Farbfilter vor dem Polarisator eingeschaltet werden, worauf die meisten Polarisationsapparate eingerichtet sind. Für viele Fälle genügt eine 10 cm lange Schicht einer 9% $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Tabellen für den optischen Schwerpunkt in den erwähnten Zusammenstellungen siehe bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, l. c.[1]).

Saccharimeter. Bei der Bestimmung des Gehaltes von Zuckerlösungen aus dem optischen Drehungswinkel verwendet man häufig die „Saccharimeter", bei denen die Halbschatteneinstellung nicht durch Drehung eines Analysators erfolgt, sondern bei fest angeordnetem, gekreuztem Polarisator und Analysator durch Kompensation der Drehung mittels einer Quarzplatte von variabler Dicke. Man erhält sie durch Kombination von Rechts- und Linksquarzkeilen, deren Verschiebung an einer linearen Skala abgelesen wird. Da die Rotationsdispersion des Quarzes ungefähr mit derjenigen der Zuckerlösungen übereinstimmt, findet die Kompensation durch die Quarzkeile annähernd für alle Wellenlängen gleichzeitig statt. Dies bringt den großen Vorteil mit sich, daß zur Beleuchtung der Saccharimeter weißes Licht verwendet werden kann, doch sind auch hier abgestimmte Farbfilter vorzuziehen, um die geringen Unterschiede der Dispersion von Zuckerlösung und Quarz unschädlich zu machen. Die Rotationsdispersion ist mit Saccharimetern nicht zu ermitteln. (Bezugsquellen S. 915, Anm. 2.)

Die Skalen in diesen Quarzkeilapparaten sind meistens nach der VENTZKE-Skala geteilt (26,00 g Rohrzucker auf 100 cm^3 mit Wasser aufgefüllt, ergeben in einem Rohr von 20 cm Länge bei 20° C 100° VENTZKE; 1 Grad VENTZKE = 0,3466 Kreisgrade). Zur Bestimmung des Prozentgehaltes einer unbekannten zuckerhaltigen Lösung wägt man dann das „Normalgewicht" 26,00 g ab, füllt auf 100 cm^3 auf und liest den VENTZKE-Grad am Quarzkeil ab, der gleichzeitig den Zuckergehalt angibt. (Näheres, auch über die französische SOLEIL-Skala, bei LANDOLT, SCHULTZ-GLEICHEN und den anderen Zusammenfassungen, l. c.)

Die Eichung der Skalen erfolgt mit den erwähnten Normal-Quarzplatten bei 20°. Auf der Quarzplatte, l. c., ist der VENTZKE-Grad, dem ihre Drehung entspricht, angegeben. Eine Quarzplatte von 1,595 mm Dicke entspricht 100° VENTZKE. Hieraus läßt sich die Dicke einer Quarzplatte für die Eichung der optischen Schwerpunkte berechnen.

Polarisationsröhren. Die Röhren zum Einfüllen der aktiven Flüssigkeiten und Lösungen müssen ihrer Länge nach genau bekannt sein. Es

[1]) Vgl. auch WEIGERT, Opt. Meth. S. 506.

werden meistens Flüssigkeitsschichten von 5, 10, 20 und 40 cm Länge benutzt. Die aus den Schraubfassungen (Fig. 629) herausragenden Rohrenden müssen für Präzisionsmessungen sehr streng parallel geschliffen sein. Die Verschlußplatten müssen aus farblosem spannungsfreiem Glas hergestellt sein und dürfen zur Vermeidung störender Doppelbrechung mit den aufschraubbaren Verschlußdeckeln nicht zu fest angepreßt werden. Zur Erhaltung konstanter Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeiten, besonders bei kinetischen Untersuchungen (Inversions-Versuche) mit dem Polarimeter wird das Polarisationsrohr mit einem Mantel umgeben, der von Wasser konstanter Temperatur durchflossen wird (Fig. 630). Ein Thermometerstutzen erlaubt die Temperaturbestimmung während der Messung. Für diese Temperatur muß bei der Bestimmung der spezifischen Rotation die Dichteder Flüssigkeit mit Pyknometern gemessen werden. Die Untersuchung geringer Flüssigkeitsmengen geschieht mit kurzen Rohren nach Abderhalden[1]) oder in dickwandigen schwarzen Kapillaren nach E. Fischer. (Zu beziehen bei Schmidt & Haensch.) Die optischen Werkstätten liefern für Spezialuntersuchungen elektrische Heizeinrichtungen[2]).

Fig. 629. Einfaches Polarisationsrohr.

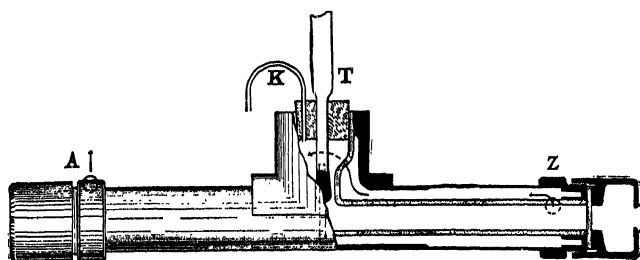



Fig. 630. Polarisationsrohr mit Wassermantel.

Analyse von polarisiertem Licht[3]). Neben der Kenntnis der Drehung der Polarisationsebene ist es zum Nachweis der Asymmetrie kleiner Teilchen und der Feststellung ihrer bevorzugten Orientierungsrichtung in einigen Fällen wichtig, die Azimutwinkel der Polarisationsebene zu bestimmen. Die Versuche werden mit Polarisationsmikroskopen und einfacheren Anordnungen ausgeführt, auf die S. 901 hingewiesen wurde (Rinne l. c.). Sie sind auch geeignet, die Art des beim Durchgang durch ein doppelbrechendes System erzeugten polarisierten Lichtes zu ermitteln und erlauben chemische

---

[1]) Münchn. Mediz. Wochenschr. 1912.

[2]) Vgl. auch Paul, Z. physikal. Ch. 91, 765. 1916 und die S. 913 erwähnten Zusammenfassungen.

[3]) Weigert, Opt. Meth. S. 469 ff.

Schlüsse auf die Natur der anisotropen Teilchen, je nachdem das Licht linear, zirkular oder elliptisch polarisiert ist. Eine allgemeine Anweisung zur Analyse beliebigen Lichtes nach dem Vorschlag von MACH[1]) Die quantitative Bestimmung des Polarisationsgrades unreinen polarisierten Lichtes durch Kompensation mit einem Glasplattensatz bei LIEBENTHAL[2]) und WOOD[3]). Wegen der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln vgl. GAVIOLA und PRINGSHEIM[4]), WEIGERT und KÄPPLER[5]). Quantitative Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung bei FREUNDLICH, STAPELFELD, ZOCHER[6]).

Dichroismus. Der bei gefärbten doppelbrechenden Objekten häufig auftretende Polychroismus oder Dichroismus kann qualitativ mit der HAIDINGERschen dichroitischen Lupe untersucht werden (vgl. die Lehrbücher der Physik). Quantitative Messungen können mit einem Polarisations-Spektralphotometer (S. 870) ausgeführt werden, indem man das dichroitische Objekt in seinen beiden Hauptschwingungsrichtungen vor dem Eintrittsspalt photometriert. Für sehr feine Messung geringer Absorptionsunterschiede in den beiden Hauptschwingungsrichtungen des Lichtes verwendet man einen Halbschatten-Polarisationsapparat[7]). Zirkularer Dichroismus tritt im sichtbaren Licht bei einigen gefärbten optisch aktiven Substanzen auf. Im Ultraviolett ist er bei allen aktiven Stoffen zu erwarten. Näheres bei GROSSMANN und WRESCHNER[8]) und KUHN, BRAUN und KNOPF[9]).

Opaleszenz und Lumineszenzerscheinungen[10]). Manche Stoffe strahlen bei intensiver Beleuchtung sekundäres Licht aus. Diese Leuchterscheinungen können entweder durch diffuse Abbeugung des einfallenden Lichtes (Opaleszenz) oder durch Umwandlung in Strahlung anderer Wellenlänge (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) hervorgerufen werden. Auch das einfach abgebeugte Opaleszenzlicht kleiner Teilchen (Tyndalleffekt) kann eine verschiedene Färbung wie das einfallende Licht haben, weil die abbeugende Wirkung kleiner Teilchen für verschiedene Wellenlängen verschieden ist[11]),

[1]) Zit. bei MÜLLER-POUILLET, Bd. Optik, 3. Aufl., S. 902 u. WEIGERT, Opt. Meth. S. 469.

[2]) Prakt. Photometrie. Braunschweig 1907. S. 399.

[3]) Physical Optics. S. 298.

[4]) Z. Physik **24**, 24. 1924.

[5]) Ebenda **25**, 105. 1924.

[6]) Z. physikal. Ch. **114**, 190. 1925.

[7]) WEIGERT, Ann. Physik **63**, 699. 1920; Opt. Meth. S. 484; FREUNDLICH, STAPELFELD, ZOCHER, Z. physikal. Ch. **114**, 190. 1925.

[8]) Die anomale Rotationsdispersion, Berlin 1925.

[9]) Z. physikal. Ch. (B) **7**, 292. **8**, 445. 1930.

[10]) WEIGERT, Opt. Meth. S. 514. ff.; Hdb. d. Physik. Bd. 21.

[11]) FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig 1922. S. 521.

und weil durch selektive Absorption an gefärbten trüben Systemen gleichfalls eine Farbtonveränderung eintreten kann. Die Umwandlung der Strahlung in fluoreszierenden und phosphoreszierenden Stoffen erfolgt in den weitaus meisten Fällen gemäß der Stokesschen Regel in der Weise, daß das Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht längere Wellen enthält als das erregende Licht. Doch kommen auch Ausnahmen von der Stokesschen Regel vor, bei denen das emittierte Licht kurzwelliger ist als das erregende Licht oder mit ihm in der Wellenlänge übereinstimmt. Die Stokessche Methode der komplementären Strahlenfilter, wobei z. B. im erregenden Licht ein Filter eingeschaltet wird, das nur kurzwellige Strahlen durchläßt, während sich zwischen dem lumineszierenden Objekt und dem beobachtenden Auge ein anderes Filter befindet, das nur langwellige Strahlen hindurchläßt, kann daher nur mit Sicherheit entscheiden, daß Fluoreszenz oder Phosphoreszenz und keine Opaleszenz vorliegt, wenn man durch das zweite Filter noch eine Lichterscheinung sieht. Die Auswahl der beiden Filter muß je nach dem Erregungsgebiet der fraglichen Substanz getroffen werden. In vielen Fällen gelingt es, durch die Beobachtung einer Leuchterscheinung bei Bestrahlung mit nur ultraviolettem Licht (Wood-Lehmann-Filter[1]) von Zeiss-Jena, NiO-Glas) oder einfacher mit einer Kombination eines mit verdünntem *p*-Nitrosodimethylanilin gefärbten Gelatinefilters mit einem dunklen Kobaltglas das Vorhandensein von wahrer Fluoreszenz und Phosphoreszenz nachzuweisen. Als ein sehr bequemes Hilfsmittel zum Studium der Fluoreszenz, die ein sehr feines Reagenz auf sonst schwer zu unterscheidende organische Stoffe ist, hat sich die „Analysenlampe" (W. C. Heraeus-Hanau) bewährt. Sie besteht aus einer lichtdicht eingebauten Quarzlampe mit Nickeloxydglas-Filter[2]). Dagegen ist die Abwesenheit von Fluoreszenz bei Gegenwart von Opaleszenz nur durch spektroskopische Beobachtungen sicher festzustellen. Auch die Beobachtung des Polarisationszustandes der Sekundärstrahlung bei seitlicher Beobachtung und bei Erregung mit linear polarisiertem Licht ist kein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden verschiedenen Arten, da auch Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht hierbei polarisiert werden kann[3]). Für quantitative Messungen der Opal-

---

[1]) *p*-Nitrosodimethylanilinlösung, Kupfersulfat, Blau-Uviolglas (S. 844).

[2]) Danckworth, Lumineszenz-Analyse, Leipzig 1928.

[3]) Weigert, Verh. Dtsch. physikal. Ges. (4) **1**, 100. 1910; Carelli und Pringsheim, Z. Physik **17**, 287; **18**, 317. 1923. Näheres über die Eigenart der Opaleszenz- und Lumineszenzerscheinungen in den Lehrbüchern der Optik, besonders bei Konen in Kaysers Spektroskopie. Bd. IV; Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin 1927; und Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden. Dresden 1924; Schaum, Z. wiss. Phot. **9**, 414. 1911; Gans, Z. Physik **17**, 384. 1923; **30**, 231. 1924.

eszenz und Fluoreszenz ist das „Tyndallmeter" nach Mecklenburg und Valentiner[1]) und das Stufenphotometer (S. 861) zu verwenden[2]).

Ramaneffekt. Der Effekt besteht in einer Veränderung der Wellenlänge abgebeugten Lichtes, und seine quantitative Untersuchung ist ein neues wichtiges Hilfsmittel zum Einblick in den molekularen Aufbau der Stoffe. Wegen der speziellen Methodik sei auf die Originalarbeiten und die Zusammenfassungen verwiesen[3]).

Phosphoreszenzerscheinungen werden mit mechanischen und elektrischen Einrichtungen, „Phosphoroskopen", untersucht, welche die Lumineszenz nach dem Aufhören der Belichtung zu beobachten gestatten. (Vgl. hierzu die Lehrbücher der Physik; Wood, Physical Optics; Kohlrausch, Prakt. Physik; Pringsheim. Hdb. d. Physik, Bd. XXIII; Lenard, Schmidt, Tomaschek, Hdb. d. Exp.-Physik, Bd. XXIII; Weigert, Opt. Meth. S. 540.)

Chemilumineszenz[4]) ist die Umkehrung der photochemischen Erscheinungen, d.h. chemische Vorgänge laufen unter Emission von Strahlung ab. Die quantitative Untersuchung der meisten nur schwachen sekundären Leuchterscheinungen muß mit sehr lichtstarken Spektroskopen und Photometern erfolgen, die man sich, wenn es nicht auf sehr exakte Messungen ankommt, in einigen Fällen mit einfachen Hilfsmitteln improvisieren kann. In neuerer Zeit wird die spektrale Untersuchung des Leuchtens, besonders bei lumineszenten Gasreaktionen, sog. „kalten Flammen" häufig zur Analyse der Elementarprozesse chemischer Vorgänge benutzt[5]).

[1]) Koll. Z. **14**, 172; **15**, 149. 1914; Schmidt & Haensch, Berlin.

[2]) Näheres in den Lehrbüchern der Physik, bei Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomforschung, Leipzig 1927; Wood, Physical Optics, 1919, Kap. 20 und 22; Freundlich, Kapillarchemie; vgl. Ostwald, Licht u. Farbe in Kolloiden; Dresden-Leipzig 1924; Merritt, Nichols, Child Bull. Nat. Research. Council 5, März 1923; Valentiner und Rössiger, Ber. Berl. Akad. 1924, 210; Weigert, Opt. Meth. 814. ff.

[3]) Pringsheim, Naturw. **16**, 602. 1928; Hdb. d. Physik, Bd. XXI 607; Joos, Hdb. d. Exp.-Phys. Bd. XXII, 413. 1929. Dadieu und Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 251. 1930; Kornfeld, Z. angew. Ch. **43**, 393. 1930. Cl. Schaefer und F. Matossi, Ramaneffekt. Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chem. **20**, Heft 6, Berlin 1930. Gebr. Bornträger.

[4]) Vgl. Trautz, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **4**, 138. 1904; Zocher und Kautsky, Naturw. **11**, 195. 1923; Noddack, Hdb. d. Physik, Bd. XIX.

[5]) Zusammenstellung bei Coehn und Jung, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr., Bd. III, 143—178.

Erläuterungen zu den Tafeln II und III zum Kapitel XXIII „Optische Messungen“

Fig. 1 (zu S. 834). Quarz-Quecksilberbrenner unmittelbar nach der Zündung. Der Lichtbogen erfüllt das ganze Quarzrohr (nach KÜCH und RETSCHINSKY).

Fig. 2 (zu S. 834). Dasselbe nach längerer Brenndauer, erhitzte Elektrodengefäße, Hg-Dampf unter hohem Druck.

Fig. 3 (zu S. 835). Spektrum der Quarz-Quecksilberlampe bei kurzer Brenndauer und der Zink-Cadmium-Amalgamlampe mit dem Quarzspektrographen von HILGER, London. Die langen Linien sind die Hg-Linien, die kurzen einige Bogenlinien des Cadmiums und Zinks. Über dem Spektrogramm ist eine Wellenlängenskala (in $m\mu$) gedruckt, mit der man sich an Hand der folgenden Tabelle über die Lage der einzelnen Linien orientieren kann. Die in der Tabelle angegebenen roten Linien sind im Spektogramm nicht enthalten. Die starken Linien sind in der Tabelle *kursiv*, die sehr starken fett gedruckt. Zusammengehörige Gruppen, die im Spektrogramm nicht getrennt erscheinen, sind durch Klammern bezeichnet.

Sichtbares				Ultraviolettes Spektralgebiet							
Farbe	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd
Rot		*6439*		4983					3303	*2752*	
			6364	*3906*					3282	2701	2677
	6235			3860				*3261*			
	6125			3821				3253		2675	
	6074			3801			**3132** }			**2652**	
Gelb	**5790**			3770			**3126** }			2640	
	5769			3704					3072	2625	
Grün	**5461**			*3663* }			**3027** }			2604	
		5086		*3655* }			3022 }			2576	
	4916			**3650** }				2982		**2536**	
		4800	*4810*		*3616*		*2967*			*2482*	
Blau			*4722*	3593			2925			2464	
		4678	*4680*	3561			*2893*			2441	
	4358 }			3544				2881		*2399*	
	4348 }			3524			2857			2358	
	4339 }				*3467*			2836		2323	2289
Violett	4108 }				*3403*		2820				2265[1])
	4078 }			3390			*2806*				
	4047 }				3345			2764			
				3341			2760				

[1]) Funkenlinie Cd +.

Fig. 4 (zu S. 836). Spektren des Eisenbogens (Nr. 1 und 2) und des kondensierten Eisenfunkens (3 und 4) mit Wellenlängenskala im Quarzspektrograph von HILGER. Nr. 1 und 2 sind mit 2 und 10 Sekunden Expositionszeit ohne Kondensor (vgl. S. 851), Nr. 3 mit, Nr. 4 ohne Kondensor mit 10 Sekunden Expositionszeit aufgenommen. Die Orientierung im Fe-Bogenspektrum ist durch den Vergleich mit der SCHÄFERschen Wellenlängenplatte möglich (S. 854). Als Bezugslinie zum Anlegen einer Wellenlängenskala ist die charakteristische Kante bei 263,5 $m\mu$ bei nicht zu stark geschwärzten Negativen brauchbar. Die Orientierung im Eisenfunken (vgl. auch Fig. 7 und 8) ist leichter als beim Bogen durch die charakteristische Doppellinie bei 266,6 $m\mu$ und die im 3. Spektrum sehr deutliche Linie bei 500,1 $m\mu$ (N_2-Linie).

Fig. 5. Spektrum der Quarz-Quecksilberlampe nach längerer Brenndauer mit heißen Elektroden. Es entsteht der für Absorptionsspektren brauchbare kontinuierliche Grund im Ultraviolett (vgl. S. 837, 875).

Fig. 6 (zu S. 857). Quantitative Spektralanalyse nach DE GRAMONT für Gold. Vergrößerter Abschnitt aus dem Originalspektrogramm, wie er sich bei der Betrachtung mit einer schwach vergrößernden Lupe darstellt (aus LÖWE, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente, Dresden u. Leipzig 1928, Tafel 2). Die Goldchloridlösungen wurden zwischen Kohle-Elektroden, von denen die untere ausgehöhlt war, untersucht. Selbstinduktion im Sekundärkreis. Die 6 untereinander befindlichen Spektren, von denen das 1. und 6. ohne die Lösung, das 2. mit einer 0,001 proz., das 3. mit einer 0,01-proz., das 4. mit einer 0,1 proz. und das 5. mit einer 1 proz. Goldchloridlösung aufgenommen war, wurden mit der auf S. 857 erwähnten Spaltblende ohne Veränderung der Kassettenstellung dicht untereinander gebracht. Die einzigen Linien, deren Stärke von der konzentrierten unteren zur verdünnten oberen Lösung regelmäßig abnimmt, liegen bei etwa 243 und 268 $m\mu$. Sie entsprechen in den auf S. 857 zitierten Tabellen den Goldlinien von 2428,0 und 2676,0 Å.

Fig. 7 (zu S. 872). Absorptionsspektrum einer wäßrigen Fluorescein-Kalium-Lösung nach UHLER und WOOD (l. c.) mit einer Quarz-Keilküvette. Konzentration: 2,67 g/Liter; Keilwinkel: 31,2′. Dies entspricht einer maximalen Schichtdicke der Küvette von 0,49 mm. Vollkommen durchlässig von 330—443 $m\mu$. Maximum der Absorption bei 493 $m\mu$

Fig. 8 (zu S. 873). Absorptionsspektrum einer wäßrigen KNO_3-Lösung nach der HARTLEY-BALY-Methode. Zum Anlegen der Wellenlängenskala auch in den unteren Spektren bei starker Absorption ist bei der Doppellinie 266,6 $m\mu$ die Schicht mit einem scharfen Messer durchritzt (durch die beiden Pfeile gekennzeichnet). Die Konzentrationen betragen 0,3 und 3%, die Schichtdicken wachsen nach den Angaben an der Seite annähernd logarithmisch. Das Minimum der Absorption läßt sich wegen der Ungleichmäßigkeit der Linien in diesem Gebiet nicht genau angeben.

Fig. 9 (zu S. 875—877). Absorptionsspektrum der Harnsäure nach JUDD-LEWIS (Trans. Chem. Soc. **115**, 312, 1919, reproduziert nach der Lichtdrucktafel in „Optical Methods in Control ans Research Laboratories“ 1923, herausgegeben von ADAM HILGER, London). Aufgenommen mit Fe-Funken mit einem Sektor-Spektrophotometer von HILGER mit einkopierter Wellenlängenskala. Die Linien, welche in je zwei Vergleichsspektren gleich stark geschwärzt sind, sind durch Punkte bezeichnet. Die Figur ist ein Beispiel für sämtliche auf S. 875 genannten quantitativen Methoden der Spektralphotometrie im Ultraviolett unter Verwendung von Vergleichsspektren.

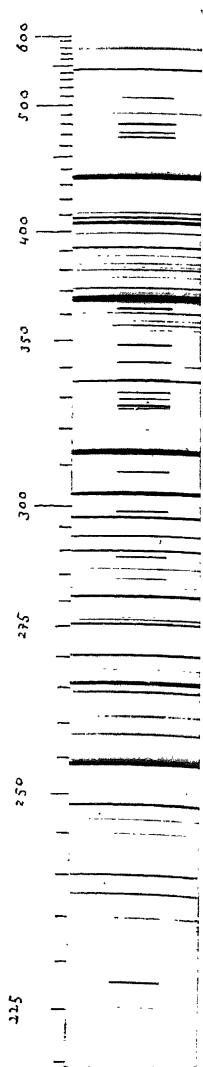



Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 1

Fig. 2

Fi

Fig. 8

Tafel III

24 25 26 27 28 29

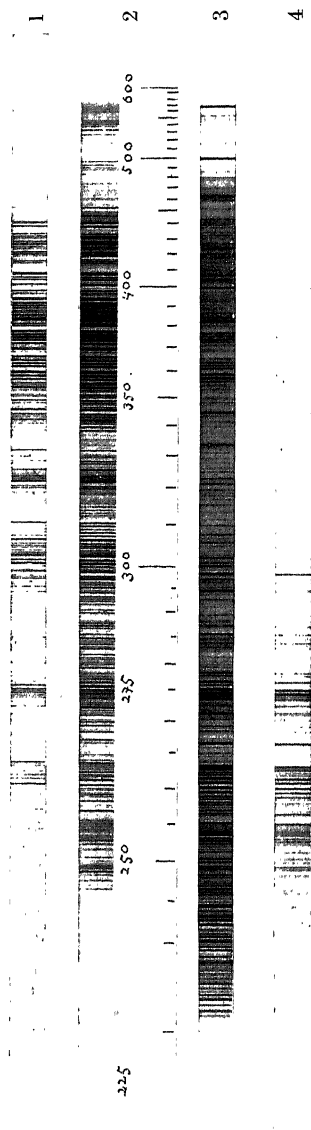
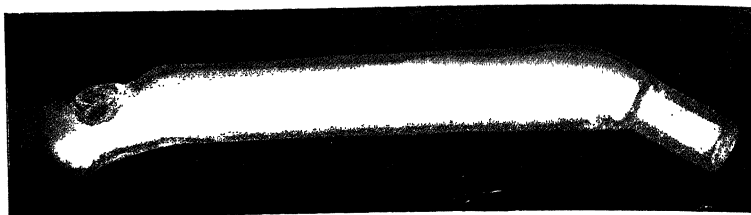
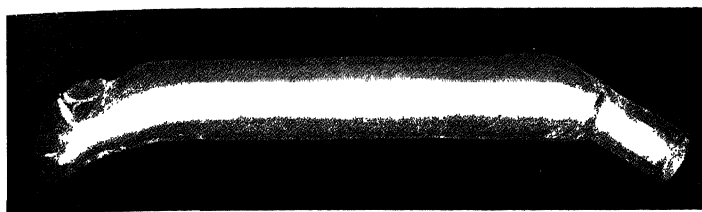
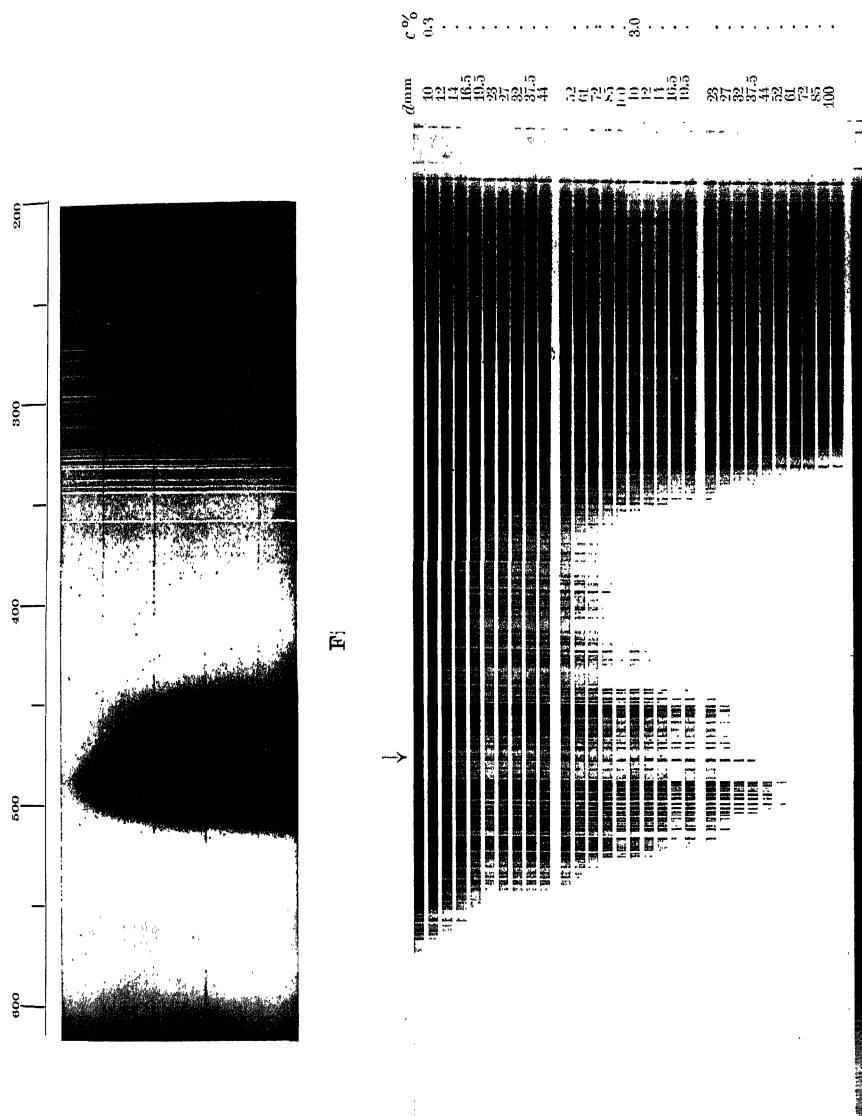
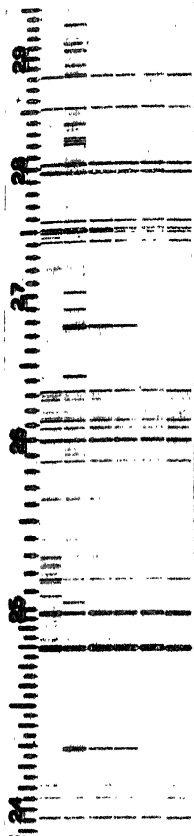
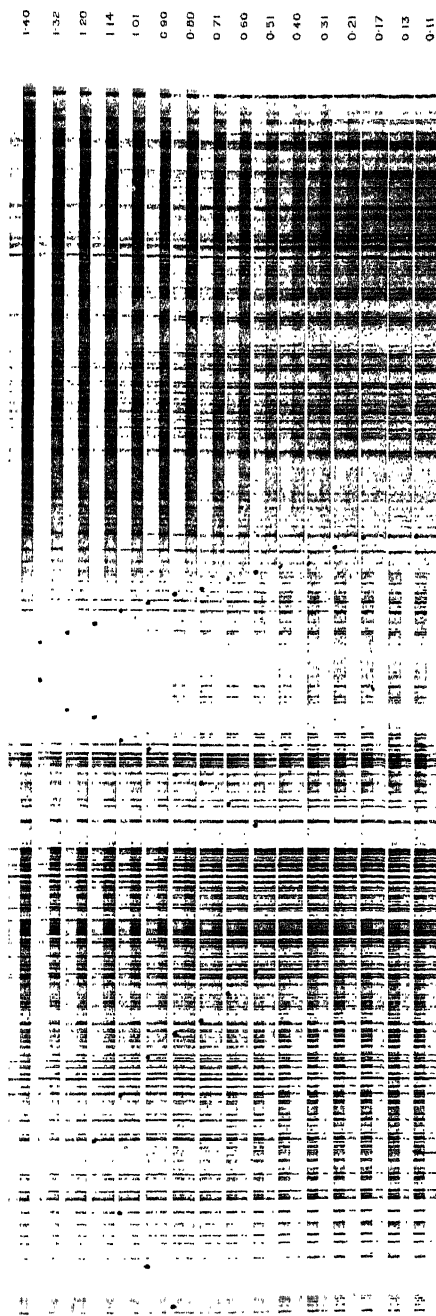



Fig. 6

Vergleichstabellen

Energiemaße

Die nebeneinanderstehenden Zahlen entsprechen einander:

Gramm-calorie bei 15°	Gramm-gewicht × cm	Wattstunde	Erg = Dyne × cm	Liter-Atmosphäre	Joule = Volt × Coulomb
	$42,70 \cdot 10^{3}$	$11,632 \cdot 10^{-4}$	$41,88 \cdot 10^{6}$	$41,33 \cdot 10^{-3}$	$41,88 \cdot$
$\cdot 10^{-6}$	1	$27,24 \cdot 10^{-9}$	$98,06 \cdot 10$	$96,77 \cdot 10^{-8}$	$98,06 \cdot 10^{-6}$
$85,93 \cdot 10$	$36,70 \cdot 10$	1	$36,00 \cdot 10^{9}$	35,53	$36,00 \cdot 10^{2}$
$23,87 \cdot 10^{-9}$	$10,198 \cdot 10^{-4}$	$27,78 \cdot 10^{-12}$	1	$98,70 \cdot 10^{-11}$	10^{-7}
24,20	$10,332 \cdot 10^{5}$	$28,15 \cdot 10^{-3}$	$10,132 \cdot 10^{8}$	1	$10,132 \cdot 10$
$23,87 \cdot 10^{-2}$	$10,198 \cdot 10^{3}$	$27,78 \cdot 10^{-5}$	10^{7}	$98,70 \cdot 10^{-4}$	1

Gaskonstante

$\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$ (Wasserstoffskala).

Energiemaß	R
g-cal. (15°)	1,985
g-Gewicht × cm (45°)	$8,476 \cdot 10^{4}$
Wattstunde	$2,309 \cdot 10^{-3}$
Erg	$8,316 \cdot 10^{7}$
Literatmosphäre	$8,207 \cdot 10^{-2}$
Volt × Coulomb	8,316

Wichtige Konstanten[1]:

Normale Schwerkraft (im Meeresniveau und unter 45° Breite)

$g = 980{,}665$ dyn

Abnahme um je 0,000 3086 dyn bei einer Erhebung um je 1 m über den Meeresspiegel.

Absolute Temperatur

$0° K = -273{,}13° C$

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

$c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ cm sek^{-1}

LOSCHMIDTsche Zahl: Anzahl der Molekeln in 1 cm^3 eines idealen Gases unter Normalbedingungen

$L = 2{,}705 \cdot 10^{19}$

AVOGADROsche Zahl[2] (Avogadrosche Konstante, Allgemeine LOSCHMIDTsche Konstante): Anzahl der Molekeln in 1 Mol eines Gases

$N = (6{,}062 \pm 0{,}006) \cdot 10^{23}$

Masse des Wasserstoffatoms

$= 1{,}662 \cdot 10^{-24}$ g

Ladung des Elektrons[2]

$e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. Einh. $= 1{,}592 \cdot 10^{-20}$ el.-magn. Einh.

Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{M}$ des Elektrons

$\frac{e}{m} = 5{,}295 \cdot 10^{17}$ el.-stat. Einh. $= 1{,}766 \cdot 10^{7}$ el.-magn. Einh.

Ruhemasse des Elektrons

$m_0 = 9{,}014 \cdot 10^{-28}$ g

PLANCKsches Wirkungsquantum[2]

$h = (6{,}55 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-27}$ erg. sek.

MANNsche Entropiekonstante

$k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ erg/°C

[1]) Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Auflage und Ergänzungsband I.

[2]) Vgl. R. A. MILLIKAU, Physic. Rev. (2) 35, 1231. 1930.

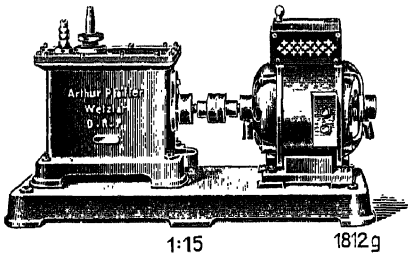
Autoren-Register

Sach-Register

Berichtigungen während des Druckes:

764, Fig. 565. Unterschrift. Lies: Veranschaulichung des BRAGGschen Spiegelungsgesetzes.
768, 2. Zeile v. o.: Lies: Die beiden angegebenen Beispiele sind in typischer Form
776, 8. Zeile v. u.: (siehe 11. Teil) ist zu streichen.
790, 3. Zeile v. u.: Lies Büchelchen statt Büschelchen.
796, 2. Zeile v. o.: Lies Stricknadeln statt Stecknadeln.
814, 15. Zeile v. o.: Lies WOULFE statt
921: } 928: } Lies DANCKWORTT statt DANCKWORTH.
924: Lies MILLIKAN statt MILLIKAU.
853: } 928: } Lies VAN statt VAN CITTERL.
925: Lies ANDRÉEWA statt
925: Lies BARBHAUSEN statt BACKHAUSEN.
929: Lies DÈSORMES statt DÉSORMES.
929: Lies DJAKONOFF statt DJANKONOFF.
930: Lies SCHENCK statt SCHENK.
931: Lies GAZARIAN statt GAZARIAM.
931: Lies GREBENSCHTSCHIKOW s. a. PUSCHIN statt
932: Lies HABER u. LE ROSSIGNOL statt . . . LE ROSIGNOL.
726: Lies FROWEIN statt FROHWEIN.
177, 15. Zeile v. o.: Lies dünner statt dünnen.
936: Lies KÜSTER statt KÜRTER.
936: Lies LANNOY statt LAMOY.
935: Lies JUST u. KAUKO statt JUST u. RANKO.
930: } Lies FINCH statt FINCK.
941: } Lies TRASER u. FINCH statt

GEGRÜNDET 1873

FERNRUF 21674. 21682

Bezugsquellen

Ableselupen
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Araeometer
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Bestrahlungslampen
Plechati-Glühlampenfabrik m. b. H. Berlin-Pankow.

Chinhydronelektroden
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Chronometer (Marine), mit elektrischen Kontakten
Löbner, Uhrenfabrik, Feinmechanische Werkstätten, Berlin W 9, Potsdamerstr. 23 (siehe Anzeige).

Dilatometer
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Elektrodengefäße
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Elektrometer
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Elektrometer zu radioaktiven Messungen
E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln-Bayental, Bonnerstr. 500.
Berlin NW 6, Luisenstr. 31 a.

Flaschen aller Art
Franz Breuer, Hohlglas, Döbern, N.-L.

Funkeninduktoren
Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Gefrierpunktapparate
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Gaselektroden
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Gläser und Apparate
Franz Breuer, Hohlglas, Döbern, N.-L.

Glashähne
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Glaswaren für sämtliche Zwecke
Franz Breuer, Hohlglas, Döbern, N.-L.

Halbelemente
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Heizlampen
Plechati-Glühlampenfabrik m.b.H. Berlin-Pankow.

Hochvakuumpumpen nach Gaede
E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln-Bayental, Bonnerstr. 500.
Berlin NW 6, Luisenstr. 31 a.

Immersions - Ultra - Mikroskope
R. Winkel GmbH., Göttingen - 40.

Induktorien
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Kochgerätegläser
Gaswerk Gust. Fischer, Ilmenau.

Kohlefadenlampen
Plechati-Glühlampenfabrik mbH., Berlin-Pankow.

Kompressoren
Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Kontaktuhren von 1/10 sec. an
Löbner, Uhrenfabrik, Feinmechanische Werkstätten, Berlin W 9, Potsdamerstr. 23 (siehe Anzeige).

Kurzzeitmesser bis 1/1000 sec.
Löbner, Uhrenfabrik, Feinmechanische Werkstätten, Berlin W 9, Potsdamerstr. 23 (siehe Anzeige).

Laboratoriumsgalvanometer
E. Leybold's Nachfolger A.-G.,
Köln-Bayental, Bonnerstr. 500.
Berlin NW 6, Luisenstr. 31 a.

Laboratoriumsgeräte
Franz Breuer, Hohlglas, Döbern, N.-L.

Laboratoriumsgläser
Gaswerk Gust. Fischer, Ilmenau.

Leitfähigkeitsapparate
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Luftpumpen
Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Manometer
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Maßlehren nach Zeichnung oder Muster
F. F. Schulze & Co., Meßwerkzeugfabrik, Leipzig-Süd 3 Ak.

Maßstäbe aus einem Stück
F. F. Schulze & Co., Meßwerkzeugfabrik, Leipzig-Süd 3 Ak.

Meßbrücken
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Meßwerkzeuge
F. F. Schulze & Co., Meßwerkzeugfabrik, Leipzig-Süd 3 Ak.

Mikroapparate
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Mikrophotographische Apparate
R. Winkel GmbH., Göttingen-40.

Mikrometer
F. F. Schulze & Co., Meßwerkzeugfabrik, Leipzig-Süd 3 Ak.

Mikroskope
R. Winkel GmbH., Göttingen-40.

Molekulargew. Apparate
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Normalelemente
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Ölprüfapparate
Arthur Pfeifer, Wetzlar.

Pendeluhren (Astronom.)
Löbner, Uhrenfabrik, Feinmechanische Werkstätten, Berlin W 9, Potsdamerstr. 23 (siehe Anzeige).

Photometer
Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Polarisations-Apparate
R. Winkel GmbH., Göttingen-40.

Polarisationsmikroskope
R. Winkel GmbH., Göttingen-40.

Präzisionswiderstände
E. Leybold's Nachfolger A.-G.,
Köln-Bayental, Bonnerstr. 500.
Berlin NW 6, Luisenstr. 31 a.

Regulatoren
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Schieblehren
F. F. Schulze & Co., Meßwerkzeugfabrik, Leipzig-Süd 3 Ak.

Siedepunktapparate
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Spektralapparate
E. Leybold's Nachfolger A.-G.,
Köln-Bayental, Bonnerstr. 500.
Berlin NW 6, Luisenstr. 31 a.

Spektralröhren
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Stalagmometer
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Standgefäße mit eingebrannter Schrift für Säuren usw.
Franz Breuer, Hohlglas, Döbern, N.-L.

Stoppuhren, Chronographen
Löbner, Uhrenfabrik, Feinmechanische Werkstätten, Berlin W 9, Potsdamerstr. 23 (siehe Anzeige).

Taster
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Teilarbeiten auf Präzisions-Teilmaschinen
F. F. Schulze & Co., Meßwerkzeugfabrik, Leipzig-Süd 3 Ak.

Telefone
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Thermometer
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Thermoregulatoren
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Thermostate
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Thermostatenlampen
Plechati-Glühlampenfabrik mbH., Berlin-Pankow.

Titriergeräte
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Universal-Laboratoriums-Mikroskope
R. Winkel GmbH., Göttingen - 40.

Utensilien für das Laboratorium
Franz Breuer, Hohlglas, Döbern, N.-L.

Vakuumpumpen
Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Viscosimeter
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Wasserstoffelektroden
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Wasserstoffionenkonzentration
Robert Goetze, Glasinstrumentenfabrik, Leipzig, Nürnbergerstr. 56.

Wheatstone'sche Brücken
E. Leybold's Nachfolger A.-G., Köln-Bayental, Bonnerstr. 500.
Berlin NW 6, Luisenstr. 31a.

Zeitdruckende Registrier-Chronographen
Löbner, Uhrenfabrik, Feinmechanische Werkstätten, Berlin W9, Potsdamerstr. 23 (siehe Anzeige).

PAUL DÜNNHAUPT, KÖTHEN (ANHALT)

Ostwald-Luther-Drucker, Messungen 5. Auflage.